〔美〕罗纳德 A.麦考利 著
高 南 张启富 顾宝珊 译

陶瓷腐蚀

CORROSION OF CERAMICS



冶金工业出版社



内容简介

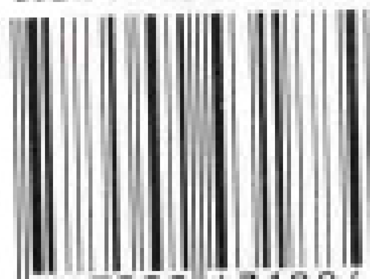
本书是一部系统论述陶瓷材料及其腐蚀环境的专著，解释了各种存在的腐蚀问题，并创建了可能的耐腐蚀体系。

本书涉及陶瓷腐蚀的各个方面及最新研究成果，讨论了气体、液体、固体对晶体和玻璃体陶瓷材料的腐蚀；介绍了减缓腐蚀、延长陶瓷使用寿命的技术；归纳了美国材料试验协会有关评价腐蚀的试验方法和陶瓷腐蚀的各种机理模型；广泛联系陶瓷使用的实际情况，解释了各种腐蚀因素对陶瓷力学性能的影响；研究了试验条件对陶瓷腐蚀分析的影响，并对近十年来出现的各种功能陶瓷的腐蚀问题作了较多讨论；本书还提供了基本术语和索引，以便读者使用。

本书引用了375篇重要的技术文献和175个有用的公式、图表。本书可供从事腐蚀、陶瓷、玻璃、化学、材料、维护和金属工程师、耐火材料专业人员学习参考，也可作为有关专业大学高年级学生和研究生的教学参考书使用。

作者简介

罗纳德 A.麦考利是新泽西州立大学(Piscataway，New Jersey)陶瓷工程系(Rutgers)副教授。麦考利博士是美国材料试验协会(ASTM)、美国陶瓷学会、美国矿物学会、北美热分析学会等一系列组织的会员，196
年毕业于Missouri—Rolla大学陶瓷工程专业，获学士学位，1967年和1969年分别在宾夕法尼亚州立大学获得陶瓷科学的硕士学位和博士学位。



ISBN 7-5024-3188-8 / TQ · 125 定价 25.00元

陶瓷腐蚀

[美] 罗纳德 A. 麦考利 著
高 南 张启富 顾宝珊 译

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2003

北京市版权局著作权合同登记号　图字:01-2001-1239 号

Corrosion of Ceramics/Ronald A. McCauley.
ISBN 0-8247-9448-6

MARCEL DEKKER, INC.
270 Madison Avenue, New York, New York 10016

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷腐蚀/[美]麦考利(McCauley, R.A.)著;
高南等译．—北京:冶金工业出版社,2003.1
书名原文:Corrosion of Ceramics
ISBN 7-5024-3188-8

Ⅰ.陶…　Ⅱ.①麦…②高…　Ⅲ.陶瓷—腐蚀
Ⅳ.TQ174.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 099421 号

出版人　曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)
责任编辑　李　梅　美术编辑　熊晓梅　责任校对　符燕蓉　责任印制　牛晓波
北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销
2003 年 1 月第 1 版,2003 年 1 月第 1 次印刷
850mm×1168mm　1/32;　8 印张;　215 千字;　246 页;　1-2000 册
25.00 元
冶金工业出版社发行部　电话:(010)64044283　传真:(010)64027893
冶金书店　地址:北京东四西大街 46 号(100711)　电话:(010)65289081
(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序

今天工程师们所面临的最重要问题之一是开发在各种环境条件下能可靠应用的材料。有时环境条件被认为是极为苛刻的，如超高温、高机械负荷和(或)化学侵蚀。室温水腐蚀也是极为有害的，尤其是超长时间的水腐蚀，例如危险废料处理时的情况。数百年来，工程师和料学家们一直在设法阻止熔融玻璃、熔融金属和炉渣，以及熔融盐对陶瓷的腐蚀，并取得了很大进展。大多数进展都是通过实验而获得的，从而最终发现了最好的材料。仅在过去25年间，人们对陶瓷腐蚀的复杂性才开始有了真正的理解。最近几年里，已取得了一些主要的进展，但是对很多腐蚀的细节仍然是有疑问的或至少是有争议的。

腐蚀对工业所造成的损失是巨大的，只有对该过程的复杂性有透彻地理解，才会对损失的最小化有帮助。无疑在很多应用期间陶瓷都会有损耗，但是使用寿命最长化将会极大地减少整个成本。

尽管已经出版了一些关于晶体和玻璃体陶瓷腐蚀方面的书，但它们主要是以会议论文集的形式出版，而且基本上是针对新的前沿材料，没有一本是全面论述陶瓷腐蚀这一主题的。尽管最有意义的工作都在技术文献里报

道过，但是阅读所有发表的文章是一项令人生畏的任务。本书要讨论陶瓷腐蚀的各个方面，但并不试图进行完整的毫无遗漏的文献综述。本书并不对所有方面都进行极为详细的描述，但对一些最重要的研究进行了总结，并列出了读者感兴趣的参考文献。

在过去15年间，作者曾在 Rutgers 执教高级耐火材料课程。本书是在该讲课笔记以及作者的工业和咨询经验的基础上综合而成的。它可以主要用做实际工程师和科研人员的参考书，但也可用做陶瓷腐蚀的研究生课程教材。非常欢迎读者对本书的内容提出批评和建议。

致　谢

作者对 Rutgers 新泽西州立大学陶瓷工程系的师生们表示感谢，谢谢他们在准备这本书过程中的有益的、细致的讨论。特别感谢 John Wachtman 和 M. John Matthewson 两位博士，他们审阅了部分书稿，并提出宝贵建议。

作者要特别感谢 PPG 工业的 William Englert 先生，是他最先把作者带入陶瓷腐蚀这个奇妙的领域。

还要感谢 Mary Guerin 女士帮助准备书稿以及 Paul Mort、Robert Sabia 和 John Martin 帮助准备数据。

作者尤其要感谢自己的妻子 Eleanora 和儿子 Matthew，谢谢他们在完成这本书的漫长过程中所给予的理解。

罗纳德 A. 麦考利

(Ronald A. McCauley)

目录

如果我们以确信而开始，那么我们将会以怀疑而告终；但是如果我们以怀疑而开始并对其加以耐心，那么我们就会以确信而结束。

培根 （BACON）

1 绪 论

大多数工程师都会经常面对腐蚀，无论这正是他们要全力解决的问题，还是一个次要的、不希望出现的烦人问题。在陶瓷领域，对腐蚀、腐蚀的原因、结果以及消除腐蚀的手段的实际研究，并不像在冶金领域那样普遍。尽管很多工程师终生致力于陶瓷腐蚀研究，但是他们通常并不认为自己是腐蚀工程师，而认为自己是陶瓷工程师、工艺工程师或一些其他可能类型的工程师。在美国的一些本科陶瓷工程课程里，没有开设腐蚀工程课，甚至在研究生阶段也没有专门的腐蚀课，仅有一些课程涉及大量与腐蚀相关的内容，例如那些与高温材料或热力学等有关的课程。的确，目前还没有一个陶瓷材料腐蚀工程的本科学位。

在整个陶瓷工业史上，各种类型或成分的材料，由于它们具有某些特别有益的、内在的性能而被应用。对于某一特殊应用，人们主要关心的也许是高强度、低电导率或其他某种性能。然面，出色的抗环境腐蚀能力总是有用的，而且在一些情况下，这是选择某一特殊材料的主要原因。对于金属和玻璃工业的炉体建筑的选材尤其要考虑这一性能。

几乎所有的环境都有一定程度的腐蚀性。在实际应用中，这归结为一个与动力学相关的问题，即在一特定环境下，某种材料能够持续用多久？有些情况下的腐蚀是有益的，例如，用侵蚀来制备显微镜观察试样或用化学抛光来获得平整、光滑的表面。一个如何把腐蚀转变成有益之用的典型例子是，选择性地侵蚀掉在相分离的硼硅酸盐玻璃中的富钠和富硼相，从而产生一个高硅含量的玻璃。其他的例子还包括液相烧结中的溶解和再沉淀，以及在玻璃产品制造中熔融玻璃里各种原料的溶解。

正确的材料选择和良好的设计能够极大地减少腐蚀造成的损失。而要做出正确的选择，工程师们必须有热力学、物理化学和电化学方面的知识。另外，工程师必须熟悉材料的腐蚀试验、腐蚀环境的性质、材料的制造及可用性，还要对整个过程的经济性有较好的认识。在很多陶瓷应用中有一个需要不断增加，就是能根据实验室试验来预测陶瓷的使用寿命。对于做出这些预测的限制因素，通常不是由于缺乏对工业生产条件的全面了解，而是由于要设计适当的实验室试验。然而，全面了解材料的微观结构和相组成对理解可能发生的腐蚀是至关重要的。即使某一材料在手册里被列为对一特定环境有突出的耐蚀性，但知道该材料的存在形式也是很重要的。例如，所列举数据是指的一个单晶体还是粉末，或者还是一个紧密（或多孔）烧结的部件？是否存在第二相或者是纯材料？该材料的存在形式和其加工方法将影响它的耐腐蚀性。

陶瓷的腐蚀在美国所造成的损失是巨大的，但是在很多情况下，腐蚀被看成是生产产品所必需的花费。例如，耐火材料在玻璃熔融窑炉里的腐蚀是预料之中的现象。这些炉子定期停炉来更换损耗掉的材料。这不仅仅包括耐火材料的成本，还包括拆除费用、重建费用和因停产造成的损失。对单一炉窑进行这样一次修理，费用总计多达一千万美元。图 1-1 示意了一次典型窑炉修理的人工和材料费所占百分比的平均估计值。因生产中

断所造成的损失还没有包括在内,因为这一损失的大小很大程度上取决于正在生产的产品以及窑炉尺寸。而修理时间的长短主要取决于需要修理的程度,但修理时间通常在 1~3 个月之间。由生产中断造成的损失每月总计高达一百万美元。然而,修理费用又在某些方面得到了补偿,例如停产期间节省了燃料和原材料。因此很明显,估算一次修理的准确费用的方程是颇为复杂的。尽管维修费用不可避免,但通过正确地选择耐火材料和窑炉操作,可以极大地减少这一总费用。往往在耐火材料的腐蚀尚未引起人们注意时,失效就已发生了。由于窑炉被投保早期失效,已申请了大笔保险赔偿金。除了与耐火材料、修建和停产损失有关的费用,还有因失效所带来的清理费用以及保险裁定和律师费。因此这样一次早期失效的费用可超过两千万美元。

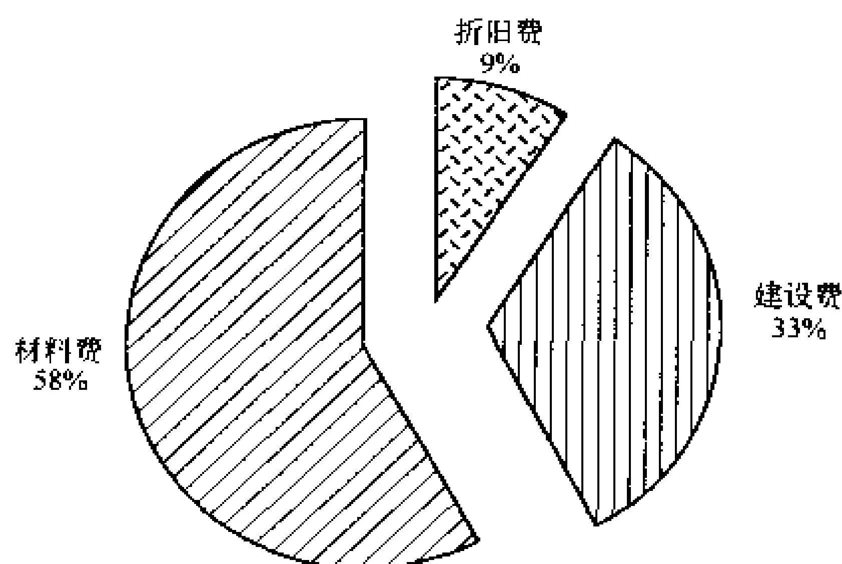


图 1-1 玻璃窑炉估计维修费用比例

环保问题也会增加总腐蚀损失。例如,使用不含铬的耐火材料来建造窑炉的趋势已持续了 10~15 年。过去对已用过耐火材料的处理是埋人垃圾堆,但含铬耐火材料可形成致癌的高价铬合物,有可能污染地下水。如果使用了含铬耐火材料,在废弃时,必须把它们运送到有毒废物堆积处,因而增加了处理费

用。为了消除这一问题,有些工业倾向于用其他材料来建造炉子。在某些情况下,替代材料没有含铬材料那样耐用,以至于缩短了维修的间隔期,增加了成本。

腐蚀产物还会掺杂到正在生产的产品中,从而降低产品质量或减少产出。尽管这是因腐蚀造成的损失,但是很难将其定量化。对陶瓷材料腐蚀所造成的年工业损失还没有准确的数字统计,但十亿美元的估计似乎是合理的。

陶瓷材料腐蚀并没有像金属腐蚀那样被很好地分类,但在文献中的确出现了类似的术语。文献里所涉及的较为相同的类型是扩散腐蚀、原电池腐蚀、晶界腐蚀和应力腐蚀,其中扩散腐蚀很类似于金属的浓差电池腐蚀。在陶瓷材料中,一个共同的趋势是按照某一普遍机理来对腐蚀进行分类,例如溶解腐蚀(即固体被液体腐蚀)。在这类腐蚀里,扩散腐蚀、原电池腐蚀、晶界腐蚀以及应力腐蚀都有可能存在。

还有很多描述腐蚀的术语,若要查找以某一材料的腐蚀为主题的信息,在查寻时应包括如下很多关键词:溶解、氧化、还原、降低、变质、不稳定、分解、损耗和冲蚀。尽管从技术上来说冲蚀与腐蚀不是一回事,因为前者是物理效应而不是化学效应,但是冲蚀在很多情况下为持续腐蚀创造了条件。

陶瓷材料腐蚀和它与各种性能降低的关系,在各种技术和专业学会会议上没有得到应有的广泛重视。例如,在 1990 年美国陶瓷学会的年度会议上,1 400 多个大会演讲中,只有大约 4.5%的演讲专注于腐蚀有关的主题。而这些演讲中的大约三分之一又集中在腐蚀领域或核废料玻璃的清洗。在 1989 年的联合国际耐火材料技术会议上,150 篇会议论文中,大约有 12.5%的论文主题是有关耐火材料腐蚀的,这一状况要比普通陶瓷领域好得多,但耐火材料腐蚀历来都比陶瓷腐蚀更受重视。在 1989 年的第一届陶瓷科技大会上,举办了一个名为"陶瓷腐蚀及性能降低"的专题研讨会。在 26 篇演讲论文中,有一半以

上是专门关于碳化硅和氮化硅的，这表明了这些新兴陶瓷材料的耐蚀性的重要性。但是这个专题研讨会仅仅是有超过625篇演讲论文的主会议的很小一部分。

只有通过明智地选择陶瓷材料才能使腐蚀的损失最小化。而只有对错综复杂的陶瓷材料以及环境对它们的影响有了深入的理解，才能作出明智的材料选择。

应该尽可能使每一件事简单，但并不是使其更简单。

爱因斯坦(ALBERT EINSTEN)

2 基本原理

2.1 概述

陶瓷的腐蚀以单一或联合的机理进行。各种模型被建议来描述这些机理，下面将讨论其中几个模型。总的来说，环境侵蚀陶瓷，形成反应产物。反应产物保留下来，附着在陶瓷上；或者当反应产物由气体组成时，则完全挥发掉；或者反应产物一部分

保留下来而一部分挥发掉。反应产物是固体、液体、气体，或者是这些形态的任何组合。当反应产物作为固体保留下来时，更为经常地是形成阻止腐蚀进一步发生的保护层。有时这个反应层会被冲蚀掉，例如反应产物是由固体和液体共同组成的情况。因此要分析腐蚀，就必须知道腐蚀正在进行的过程类型。当反应产物作为完整的界面层保留下来时，分析相对容易些。当形成气体类产物时，陶瓷本身的消耗表现为失重，要理解这一机理就要分析产生的气体。腐蚀所形成的界面层常常是多孔的或/和易碎的，所以制备分析试样时必须特别小心。由于在腐蚀期间各种过程都有可能发生，所以没有一个可以解释所有腐蚀现象的普遍理论模型。另外，一种陶瓷材料在不同的环境有不同的反应，因此对于特定材料在所有环境里的腐蚀，不存在惟一的解释。的确，陶瓷材料的制造过程也会影响性能，如表现在易腐蚀的晶界相或极大增加暴露于腐蚀的表面面积的孔洞尺寸分布。因此很明显，并不存在一个既简单而又包罗万象的普遍性陶瓷腐蚀理论，而且由于陶瓷与腐蚀的本质，该理论将来也不会存在。然而，确实存在着共同的线索把所有已报道的不同研究结果联系起来，即腐蚀尤其是溶解取决于材料的结构特征。无论是玻璃还是晶体，材料越致密，所受的腐蚀就越少。因此看来，若要发展一个普遍性的理论，就应该全面研究单晶体和一些已具有较好特征化结构的玻璃。

因为腐蚀是一个界面过程，要求对被腐蚀材料的表面结构有深入的了解。因此研究单晶体是确定腐蚀机理要素的最好方法。然而，并不是总能够获得适合测量用的足够尺寸的单晶体。虽然晶体的表面特征决定短期腐蚀行为，但它们对于长期腐蚀也许并不是那么重要。单晶体被用于评估不同的杂质和缺陷（例如，位错）对溶解动力的影响。

理解陶瓷的腐蚀的一个好方法是记住一些经常易被忘记的基本化学概念。以下就是几个时常有助于理解腐蚀的概念：

具有酸性特征的陶瓷容易被具有碱性特征的环境所腐蚀，反之亦然；

共价键材料的蒸气压通常要比离子键材料的蒸气压大，所以前者往往更快地蒸发或升华；

离子键材料易于溶入极性溶剂中，而共价键材料易于溶入非极性溶剂中；

固体在液体中的溶解度通常随温度的升高而增加。

2.2 液体腐蚀

材料在液体中的溶解度可从相图上获得，相图提供了给定温度下的饱和成分。然而很多实际应用系统的相图要么过于复杂，要么就不存在，不过还是有很多二元和三元系统的数据是可用的。在要评估某一材料的腐蚀之前，应该查询一下这些数据[1]。可以用吉布斯相律来评估液体对单一纯化合物的腐蚀。例如，受 M_aO_b 液体腐蚀的二元氧化物 $A_xB_yO_z$ 系统含有三个组元，在固定的温度和压力下该系统的固相和液相处于平衡，这一系统只有一个自由度，因此如果一个被溶解组元的浓度改变，其他组元的浓度也必须改变。Cooper[2]较好地讨论了相图在溶解研究中的应用。

液体对固体晶体材料的腐蚀是通过在固态晶体材料和溶剂之间形成一层界面或反应产物而进行的。该反应产物的溶解度比整个固体的低，有可能形成或不形成附着表面层，不同研究人员把这类机理称为间接溶解、非协同溶解，或者非均匀溶解。文献中已报道了很多这样的例子。在另一腐蚀形式中，固体晶体材料要么通过分解，要么通过与溶剂反应而直接溶解到液体里，这类机理被称为直接溶解、协同性溶解或均匀溶解。在文献里也会发现“选择性溶解”这一术语，但是用于指无论界面形成与否，只有一部分固体组分被溶解。液体里晶体组分的饱和溶解浓度，以及这些组分的扩散系数，共同决定了存在的是某一机理

还是其他的机理。要确定饱和程度,必须知道含量最多的组分以及它们在液体中的浓度,这进一步确定了固体是否会溶解。在间接溶解类型中,限制速率的步骤是形成界面层的化学反应以及通过该界面层或溶剂的扩散。

2.2.1 晶体材料

2.2.1.1 熔融玻璃腐蚀

Noyes 和 Whitney[3]在他们的经典研究(氯化铅在硼酸和水中的溶解)中推测,溶剂腐蚀溶质的速率由原子脱离溶质表面的扩散速率所控制。Nernst[4]假设,临近溶质的溶剂薄层很快变得饱和,并且在溶解过程中保持饱和;超出一定距离,这一浓度与整个溶液的浓度一样。以下方程现被称为 Noyes-Nernst 方程,它表示了穿过溶质界面的流体密度:

$$V\mathrm{d}C_\infty/\mathrm{d}t = jA = (D/\delta^*)(C_{\mathrm{sat}} - C_\infty)A \tag{2-1}$$

式中 V——溶液体积;

C_∞——整体溶液里的浓度;

C_{sat}——饱和浓度;

A——界面面积;

D——扩散系数;

δ^*——边界层厚度;

t——时间。

Berthoud[5]加入表面反应速率常数 K,推导出如下方程:

$$j = \frac{K}{1 + (K\delta^*/D)}(C_{\mathrm{sat}} - C_\infty) \tag{2-2}$$

这个方程表明了溶解的驱动力由界面化学反应及反应物与生成物的互扩散所组成。从经验常数 δ^* 的第一原理的推导始于 Prandtl[6]和 Levich[7]发展了边界层理论之后。对于实验者来说,这些理论的最重要结果是旋转圆盘的有效边界层厚度 δ^* 与

它的半径无关，而与角速度的平方根成比例[8]。

Cooper 和 Kingery[9]证实了单一扩散系数甚至可用于多元系统里。他们以及 Samaddar[10]、Oishi 等人[11]详细描述了液体对陶瓷系统（即氧化铝、莫来石、熔合硅石和 Al-Ca-硅酸盐液中的钙长石）的腐蚀理论。穿过边界层的扩散被认为是溶解期间限制速率的步骤。边界层成分的变化取决于扩散比边界反应快还是慢。在以密度为驱动力的自由对流状态下，描述溶解速率的基本方程是：

$$j = \frac{-\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} = 0.505\left(\frac{g\Delta\rho}{\nu_i x}\right)^{1/4} D_i^{3/4} C^* \exp\left(\frac{\delta^*}{R + \delta^*/4}\right) \quad (2\text{-}3)$$

式中 g——重力加速度；

$\Delta\rho = \frac{\rho_i - \rho_\infty}{\rho_\infty}$（$\rho_i$—饱和液体密度，$\rho_\infty$—原始密度）；

ν——动力学黏度；

x——距液体表面的距离；

D_i——界面扩散系数；

C^*——浓度参数；

δ^*——有效边界层厚度；

R——溶质半径。

方程中指数项用于校正圆柱形表面。由于实验常使用圆柱试样，所以这些方程是以这一几何形状推导出来的。实际应用中最主要的是与（玻璃）板腐蚀有关的条件。然而，如果与边界层厚度相比，试样直径很大，那么这两个几何形状可导致几乎一致的结果。

在经过了以分子扩散为主的短暂诱导期后（这一过程对实际应用并不重要），腐蚀速率变得几乎与时间无关。随着表面的腐蚀，如果界面比腐蚀介质更致密，那么由密度变化所引起的自由对流会将界面层冲蚀掉。上述方程的应用意味着，数据处理时要把密度和黏度随温度的变化相联系。在没有这些数据的情

况下，研究人员需要先确定它们，再计算腐蚀速率。

Hrma[12]用 Cooper 和 Kingery 的研究结果进一步讨论了与玻璃接触的耐火材料的腐蚀速率。Hrma 得到如下方程来计算在密度差引起的自由对流条件下的腐蚀：

$$j_c = k\Delta c\left(\frac{D^3\Delta\rho g}{\nu L}\right)^{1/4} \tag{2-4}$$

式中 j_c——腐蚀率；

c——材料在液体中的溶解度；

D——二元扩散系数；

g——重力加速度；

ν——动力学黏度；

L——距液体表面的距离；

ρ——密度的相对变化；

k——常数，0.482。

该方程基本上与不含指数项的 Cooper 和 Kingery 方程相同。

很多与陶瓷相关的腐蚀环境都包含有腐蚀介质扩散，因而加快介质的流速也就增加了腐蚀。因此，如果液体中的迁移是重要的，评估腐蚀速率就必须在强制性对流条件下进行。在这样的条件下，腐蚀速率取决于强制对流的速率：

$$j = 0.61D^{*2/3}\nu^{*-1/6}\omega^{1/2}c^{*} \tag{2-5}$$

因为扩散度和黏度由成分所决定，所以引入了 D^* 和 ν^* 项。这一方程的重点是腐蚀速率取决于角速度 ω 的平方根。

在大多数实际情况中，材料在液体里的溶解度和液体密度的变化要比液体黏度变化慢得多。在等热条件下，黏度因成分变化而变化。因此，液体黏度是液体腐蚀材料的主要因素[13,14]。但是这并不在所有的情况下都成立，因为液体成分也影响固体的溶解度[15]。这些关系很适用于液面下的固体腐蚀。在物质三态都存在的表面，腐蚀机理有所不同，而且比两态存在的表面腐蚀性要强烈得多。

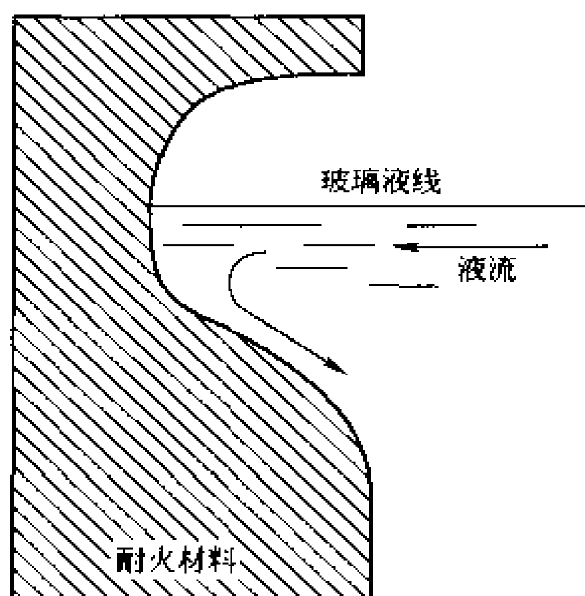


图 2-1　玻璃液体对一垂直面的腐蚀

如图 2-1 所示，尖锐缺口通常在被腐蚀的固体材料垂直面与液面的相交处形成。这一区域被称为液流线、金属线，或玻璃线腐蚀。Pons 和 Parent[16]报道，液流线腐蚀速率是熔融硅酸钠表面和内部的氧位差的非线性函数。Cooper 和 Kingery[9]指出，液流线腐蚀是液体自然对流的结果，该对流的形成是由于固体溶解使液体表面能增加而引起表面张力变化。他们还指出，如果液体表面能与固体溶解量无关，那么就不会有这类过度的液流线腐蚀发生。Hrma[12]指出，液流线过腐蚀只是取决于表面张力和密度的变化，其中更为重要的因素是表面张力。尽管液流线腐蚀现象广为所知，但还没有人对它进行深入研究面得出一个明确的机理。在实际应用中，热梯度时常存在，以至于液流线处的温度最高。然而，这一温差不可能是液相线过腐蚀的惟一的驱动力，因为实验室等热研究也观察到了同样的现象。同样的过腐蚀可发生在 3 个完全不同而又相互接触的材料之外，在上述例子中的材料是陶瓷、液体和空气。这一腐蚀也发生在两种液体与一陶瓷相互接触的地方，在冶金领域这是一个众所周知的现象，这两种液体是熔融金属和氧化炉渣。

腐蚀与温度的关系可由 Arrhenius 方程来表示：

$$j = A\exp(E/RT) \tag{2-6}$$

Samaddar 等人[10]指出，一些实验数据与该方程极为吻合，这表明腐蚀对应于活化过程。Blau 和 Smith[17]曾试图对此进行

解释，然而，液体成分、扩散系数和液体结构随温度而变化的事实表明，把腐蚀当作活化过程来解释是严重误导，至少是无效的。Arrhenius关系只适用于液体还远没有被来自固体的组分所饱和的情况，根据Woolley[18]的研究，这正好符合实际生产玻璃时的情况。

图2-2描述了热梯度作用下的垂直平板腐蚀。由强制对流或密度变化所引起的液体对流去除了一些反应产物界面，因而板的总厚度减少。假设热面温度保持不变，即与实际的炉体操作很接近，那么平板热梯度变得更陡。尽管实际冷面的温度会略微上升，但总的结果是热梯度更陡。图2-2所示的整个板壁的热梯度要比这里所描述的更为复杂，但总的效果是相同的。如果反应产物层能在明确的温度界限间形成（图2-2中是2800°F和2700°F），那么很明显，随着腐蚀的进行，该层的厚度必定会变得更薄。因此，腐蚀速率随时间而减小。通常不到一年的时间，玻璃窑炉炉腔壁在液流线处的厚度就会被腐蚀掉一半，而余下的另一半也许要用比一年多4倍或5倍的时间才能表现出同样的腐蚀量。

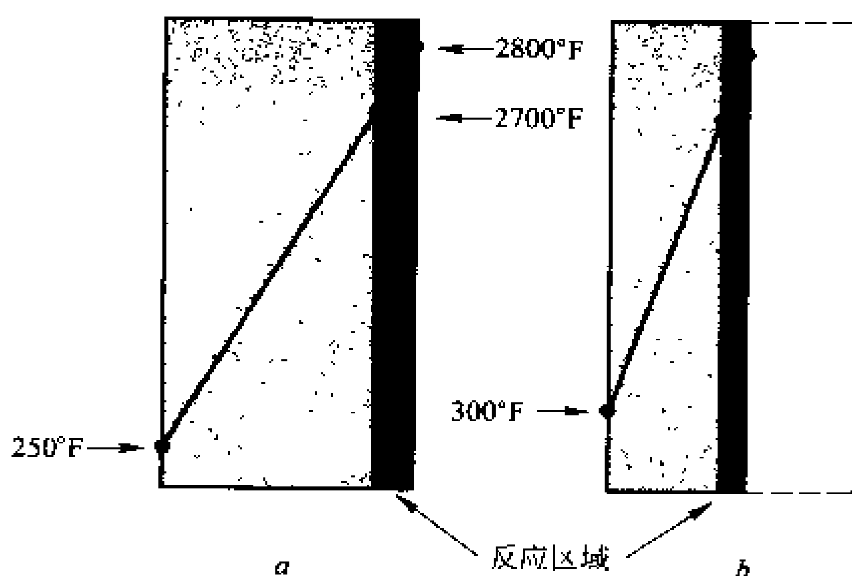


图2-2 热梯度对腐蚀界面的影响

a—短时；*b*—延时

下表面的腐蚀也显得比垂直面或上表面的腐蚀严重。如果气泡吸附到水平表面下，下表面就会受到过腐蚀。由于这一现象导致垂直腐蚀孔（见图 2-3），所以被称为“上钻腐蚀”。气泡周围的表面张力变化在液体里造成类似于引起液流线腐蚀的循环流。

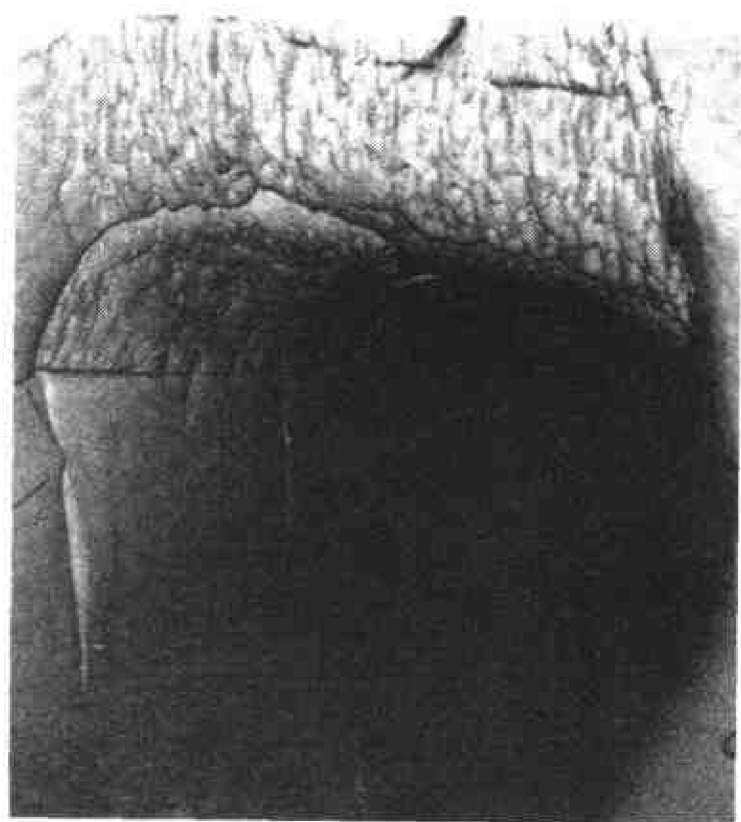


图 2-3 电视屏玻璃窑炉的熔融铸造
氧化铝-氧化锆-硅酸盐耐火炉喉盖显出上钻蚀孔
（照片的使用获得 Corning Inc. 的许可）

2.2.1.2 熔盐腐蚀

陶瓷部件在汽轮机里的腐蚀一般都是在凝结盐的作用下发生的，这些盐由燃料和/或燃烧空气中的杂质凝结而成。类似的腐蚀机理发生在玻璃窑炉再生器里和在玻璃窑炉顶上。熔融盐凝结发生在露点之下，因而腐蚀取决于操作温度和压力，以及燃料和空气的杂质浓度。Fox 等人[19]给出了硫化钠沉积的露点，其中一些列于表 2-1 中。升高压力不仅提高了凝结露点而且增

加了沉积速率，这通常又导致更为严重的腐蚀。第5章的第5节将更为详细地讨论熔融 Na_2SO_4 对硅石溶解的影响以及 Na_2O 活度和氧分压的重要性。

表 2-1 Na_2SO_4 的凝结露点(℃)

压力/Pa	硫/%	钠/%		
		0.1×10^{-4}	0.1×10^{-4}	0.1×10^{-4}
101325	500×10^{-4}	876×10^{-4}①	937×10^{-4}	991×10^{-4}
1013250	500×10^{-4}	969×10^{-4}	1045×10^{-4}	1111×10^{-4}
101325	5000×10^{-4}	887×10^{-4}	961×10^{-4}	1025×10^{-4}
1013250	5000×10^{-4}	984×10^{-4}	1075	1155×10^{-4}

① 固体，因为熔点是884℃。

Cook 等人[21]研究了钠、硫和钒熔融盐对陶瓷(氧化铝)热障涂层的热腐蚀，当熔融盐脱离率与其沉积率相等的稳态条件占主导时，他们提出了一个计算陶瓷溶解率的模型。该条件提供了一个厚度不变的熔融盐层，因而陶瓷溶解率取决于熔融盐的沉积率：

$$\mathrm{d}(M_c/A)/\mathrm{d}t=\left(\frac{c}{1-c}\right)\mathrm{d}(M_s/A)/\mathrm{d}t \tag{2-7}$$

式中 M_c——被溶解陶瓷的质量；

A——表面面积；

M_s——沉积盐质量；

c——层中陶瓷浓度。

在低沉积率下，随着熔融盐变得饱和，在盐中的陶瓷溶解度更为重要。应用这一模型要借助于计算机程序(例如，由 NASA-LEWIS 研究中心开发的程序)来计算气相和浓缩溶液的平衡。除了对盐沉积和脱离的稳态假设，其他假设还包括抛物线速率定律、已知平衡溶解度和协同溶解。

熔融盐腐蚀有几个有益的应用。一个希望陶瓷溶解的重要应用是,去掉以熔模铸造技术制成的金属铸件的陶瓷芯。用于去除陶瓷芯的溶剂必须在较低温度下极易与陶瓷反应,同时又不损害金属。该陶瓷必须在高温熔融金属侵蚀下保持稳定,而又必须极易与溶剂在低温下反应。Borom 等人[23]研究了 Al_2O_3、Y_2O_3、La_2O_3、ZrO_2、ThO_2 和 MgO 被熔融 Li_3AlF_6 溶解的速率,他们发现,在液体中腐蚀似乎包括固体反应层和边界层,需要很强的溶剂循环来克服扩散控制的过程。由于非协同溶解也许会形成需要强制对流才能去除的反应层,所以协同溶解似乎是去除陶瓷芯的最佳选择。

2.2.1.3 电化学腐蚀

在过去 20 多年间,很少有关于所谓玻璃对耐火材料的电偶腐蚀的报道,然而,在 20 世纪 50 年代和 60 年代,人们在这一方面做了大量的工作。正如物理化学家所定义的那样,电偶腐蚀必然发生在处于同一电解液里相互接触的两个材料之间。在已报道的腐蚀中,很多应该被称为电化学腐蚀才更正确。LeClerc 和 Peyches[24]在 1953 年的研究是那些有关耐火材料与玻璃之间存在着电位的最早报道之一。图 2-4 示意了这类电位的构成。在所示条件下,熔融玻璃起着电解质的作用;铂丝作为参比电极

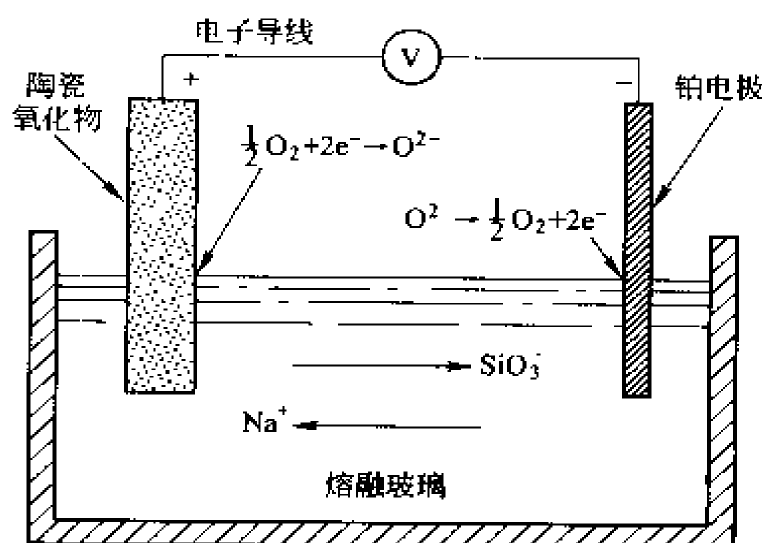


图 2-4 测定陶瓷和熔融玻璃之间电位差的电化学电池

(即标准氧电极)。用铂丝作参比电极要求熔融玻璃上的空气含有适当的氧分压,因为反应:



$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightleftharpoons O^{2-} \tag{2-8}$$

必然发生在铂与熔融玻璃相接触的地方,该电位测量的总精确度取决于电池中的不同组件的良好电接触。引起测量误差或漂移的另一问题,无疑是在耐火材料和熔融玻璃之间形成反应界面层。

Grodrin[25]发表了一篇关于玻璃对耐火材料的电化学腐蚀的文献综述。据研究显示,这类系统里的确存在着电位差,但是腐蚀与电位之间的定量关系还未曾被报道。因为电位差存在于腐蚀系统中,所以很容易假设电化学腐蚀至少部分起源于该电位。然而,应用偏电位来消除腐蚀却不成功。根据 Grodrin 的研究,即使应用偏电位并非完全可靠,但相对于玻璃,电位为正 0.4~0.7V 的耐火材料是很耐蚀的;电位大于 1.0V 的耐火材料的耐蚀性却较差;不应该使用相对于玻璃电位为负的耐火材料。

Pons 和 Parent[16]认为,氧离子活度是非常重要的腐蚀参数,而且它的作用由熔融玻璃和耐火材料氧化物之间的氧电位差所决定。另一个有趣例子是在同一玻璃中接触的两个不同氧化材料(即复相多晶体材料),在玻璃任何一边都有氧电位存在。在这样的例子中,假设氧从高电位的氧化物迁移到低电位的氧化物。如果两氧化物的导电机理不同(离子与电子),这一情形变得更为复杂。当氧化物的氧电位比玻璃高时,假设氧离子从离子导电氧化物迁移至电子导电氧化物,那么该过程因氧的释放而最终导致坑蚀。如果氧化物的氧电位低于玻璃的,那么玻璃的碱离子就会向电子导电的氧化物迁移,以至于氧从两个氧化物间的界面处逸出。

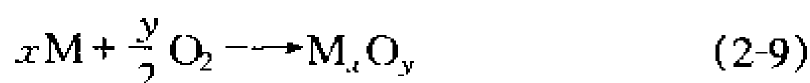
从理论上讲,腐蚀过程是一个涉及电荷转移的过程应用,这意味着用偏电位来最小化甚至消除腐蚀应该产生显著的效果,

但是一个主要的实际问题是如何将陶瓷与电连接。另外一些关系到偏电位消除腐蚀成功与否的问题是腐蚀中的其他因素，如化学反应、扩散、黏性、溶解度等。这是极为重要的课题之一，应该受到更多的重视。

有兴趣的读者可以参考论述液态电解质中电极效应的权威教材[26]。

2.2.1.4 熔融金属的腐蚀

从 Ellingham 图上很容易得到熔融金属与氧化物陶瓷的反应电位能，该类图汇集了金属与氧形成氧化物的自由能。这一简单的氧化还原机理是：



$$xM + \frac{y}{2}O_2 \longrightarrow M_xO_y \tag{2-9}$$

由于任何金属能够还原任何具有生成自由能负值更大的氧化物，因此人们能容易地决定金属与氧化物之间的相容性。一个很好的例子是铝金属与二氧化硅的反应：



$$3SiO_2 + 4Al \longrightarrow 2Al_2O_3 + 3Si \tag{2-10}$$

因为诸如铝和镁类金属有很大的负氧化物生成自由能，所以当熔化这些金属时，决定使用什么样的容器成为一个严重的问题。

金属侵蚀陶瓷的另一机理是通过以下反应形成新化合物：



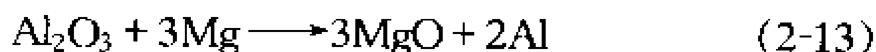
$$A_xO_y + zM \longrightarrow A_{x-w}M_zO_y + wA \tag{2-11}$$

这一类型反应的一个例子是尖晶石的形成，见式 2-12：



$$4Al_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 3MgAl_2O_4 + 2Al \tag{2-12}$$

这一反应得到的反应自由能($\Delta G^{\ominus}_{1000} = -217$kJ/mol)比如下氧化反应的自由能($\Delta G^{\ominus}_{1000} = -117.1$kJ/mol)还要低：



$$Al_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 3MgO + 2Al \tag{2-13}$$

因此，形成了一个似乎可盛熔融 Al/Mg 合金的容器。然而，Lindsay 等人[27]指出，由于镁的活度足以形成 MgO，而 Al_2O_3 与

MgO 形成尖晶石($MgAl_2O_4$)的反应从动力学上是缓慢的,因此,反应式 2-13 比反应式 2-12 更易发生。

如下所示是陶瓷与金属的另一可能反应,即陶瓷被还原成金属并溶入熔融金属中:



$$A_xO_y \longrightarrow xA + yO \tag{2-14}$$

受环境条件的影响,形成的金属也许呈气态,这一结果与反应式 2-13 所形成的氧化物一致。

据发现,在商用玻璃窑炉使用过程中,金属通过垂直钻孔流到耐火材料衬底,因而在朝上水平表面造成一种独特的腐蚀形式。这称为下钻腐蚀,与在第 2.2.1.1 节里描述的上钻腐蚀很相似。根据 Busby[28]的研究,这一由熔融金属液滴造成的过腐蚀起因于液滴的表面张力梯度。钻蚀速率与金属类型无关,而是由被腐蚀材料的质量所决定,小液滴比大液滴的腐蚀性强。

2.2.1.5 水介质的腐蚀

在目前进行的有关理解陶瓷-水界面的研究中,更有意义的也许是那些在从头计算法领域进行的工作[29]。现代大型计算机有可能通过解 Schrodinger 方程来获得描述硅酸盐电位表面的精确计算。这些计算的主要假设是,最邻近和次邻近的局部化学力决定化学吸附过程最大部分的动力和力能。该类计算显示,水吸附到氧化硅末端的 OH 组比吸附到桥接 OH 组更稳定。如果前者因加热而挥发,剩下一个基本上由硅氧烷(Si—O—Si)所键接的表面,那么该表面就变成不能被润湿。除了从头计算法,分子动力学也用于描述分子在矿物质表面上的集体运动和周围的流体。这些研究的结果之一是,发现了至少有几个分子层的固体表面结构明显不同于整体结构。

在土壤类的文献中有大量关于矿物,尤其是硅酸盐的过滤或溶解的信息,对水介质系统腐蚀感兴趣的人应利用这些文献。Marshall[30]所讨论的杰克逊风化顺序显示了在某种程度上可应用于硅酸盐陶瓷的溶解趋势。氧化硅四面体的键接程度越高,

就越不容易被风化。由于某些矿物的化学特性会引起某些变化和交叉,如那些含碱和碱土的矿物没有那些含有矾土和过渡族金属的矿物稳定。Huang[31]证实了这一点,他在橄榄石、灰石和闪石的研究中报道,除了其他因素外,这些材料的相对稳定性似乎与四面体的聚合程度有关,聚合程度越高,材料越稳定。Casey和Bunker[32]报道了一个相关现象,即具有低密度交叉链接的矿物往往快速地、协同性地溶解;而具有高密度交叉链接的矿物,例如硅酸盐熔融石,往往非协同性地溶解,从而产生溶解表面层。非协同性溶解和选择性溶解由水合、水解和离子交换3个过程所产生。以水合作用为主的材料具有交叉链接程度较低的共价特征和允许水渗透的结构(即那些含有尺寸大于0.28nm空隙的结构)。

通过比较含有少量铝、镁橄榄石(Mg_2SO_4)和钠长石的石英,Casey和Bunker描述了结构与溶解之间的关系。石英结构完全由只有很小空隙的硅石四面体网络链接而成,因而仅表现出铝被溶去的表面特征。另一方面,具有零交叉链接密度的镁橄榄石(Mg_2SO_4)结构,含有由独立的镁离子键接的氧化硅四面体。在酸性溶液里,氧化硅四面体未经水解就完全转变成硅酸。当镁离于被溶去时,即使要形成溶解层,由于没有连接的氧键留下来,该层也会很薄。钠长石结构除了含有可交换离子(钠)外,还有可水解的氧化硅和氧化铝四面体,以及与石英一样的交叉链接密度。钠长石中的三分之一交叉链接是比Si—O—Si更具有活性的Al—O—Si类型的链接。这些Al—O—Si链接的水解结果是打开了结构,使溶质和水渗透得更深。随此发生后,结构的整体性由残余的硅酸盐结构来保持,该结构允许形成很厚的溶解层。

Borchardt[33]指出蒙脱石矿物在酸中的溶解通过如下步骤进行:

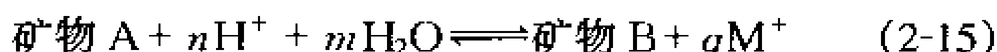
(1) 阳离子与H_3O^+相交换;

(2) Al、Mg 和 Fe 八面体被去除(以及);

(3) Si 和 Al 四面体被去除。

Schnitzer 和 Kodama[34]报道,腐殖物对矿物有较强的溶剂活度,硅酸盐矿物总体上比非硅酸盐矿物更耐腐殖酸和棕黄酸的腐蚀。棕黄酸和低相对分子质量的腐殖酸对矿物的腐蚀,是通过 CO_2H 和苯酚的 OH 组与二价和三价的阳离子形成水溶性的络合物。

矿物溶解模型基于可溶性组分向一厚度约为 110m 的水薄膜的静态扩散。土壤水分的迁移也是通过从该薄膜层扩散来接受这些可溶性物质的。如下方程表示了这一过程:



$$\text{矿物 A} + nH^+ + mH_2O \rightleftharpoons \text{矿物 B} + qM^+ \quad (2\text{-}15)$$

式中,M^+是可溶性组分。平衡常数是:

$$K = \left(\frac{[M^+]^q}{[H^+]^n [H_2O]^m} \right) \quad (2\text{-}16)$$

根据方程式 2-16,矿物(实际上包括任何陶瓷)的溶解明显由水的 pH 值所控制。矿物 B 实际上也许不是晶体而是形成成分随厚度变化的胶体层。正如 Jennings[35]有关水作用的报道,矿物 B 也是亚稳态,其结构和成分随试验条件而变化。在一个大气压下(101325Pa)的稀释水溶液系统中,水的活度可以假设为 1。在更高压力下,水的活度大致与压力成比例关系。因此,矿物 A 的溶解直接受该系统 pH 值的影响。由 Marshall[36]所讨论的 Donnan 理论预言,对于一些离子被释放到溶液里的络合矿物,它们的单价阳离子与溶液里的双价阳离子平方根的活度比应该趋于不变。

Elmer[37]揭示了溶剂的水活度如何随酸性的增强而减少。陶瓷里的可溶去离子与水合氢离子间的离子交换反应被认为会随酸度而增加。他还证实,当达到某一最大值后,堇青石(以及硼硅酸盐玻璃)在一些中等酸度下的反应速率降低。他把这归诸于水活度因酸度增加而减小。

当硅酸盐被水溶液所溶解时，离子从晶体结构位置里脱离出来，进入水溶液相。大多数过渡族金属离子和其他很多离子都以六价位存在于晶体结构里，它们也会以六水合物的离子形式存在于溶液中。由于过渡族金属离子在氧化物晶体结构中的晶体场稳定化能量与在水溶液中的大致相同，所以是否发生溶解取决于离子从晶体结构里脱离出来的容易程度。

Burns[38]提出的机理需要水分子沿着空的 t_{2g}轨道靠近金属离子，形成七价位的中间态（水分子），这一步骤控制着速率。该中间态（水分子）自发地歧化成金属-羟基硅酸盐和羟基硅酸盐残余物。这一过程持续重复进行，最终产生金属氢氧化物或者水合氧化物和氢氧硅酸盐残留物。

具有 d^3、d^8 和低自旋的 d^6 配置的离子最不易被溶解，因为这些配置在低能量的 t_{2g}轨道中含有电子，会对中间态的形成产生更大的能垒。在那些至少有一空 t_{2g}轨道（即[illegible]d）的离子中，能垒要低得多，因而这些离子很容易被溶解。[illegible]于那些具有不止 3 个 d 电子的离子，需要附加的能量来使[illegible] t_{2g}中的电子配对，因而形成空的 t_{2g}轨道。因此，具有 d^4、d^5、d^6 强自旋和 d^7 强自旋的离子应显示出中等程度的溶解特性。Hawkins 和 Roy[39]报道的数据与预测的结果很吻合。

要理解材料与电解质的相互作用，就必须较好地了解被浸泡材料的双电层特征。这一双电层结构取决于从固体表面电位到电解质零电位的电位衰退。从 Shaw[40]所著的书中，可以看到更为详细的有关双电层概念的讨论。用于研究陶瓷与电解质相互作用的方法，一般是 pH 值变化法，例如电位滴定法。这些研究的一个结果是，确定纯零表面电荷存在之处的 pH 值（称为电荷零点，*ZPC*）。这一 pH 值有可能对应着零 Z 电位。而零 Z 电位条件被称为等电位点（*IEP*）。对于那些表现出一定溶解度的材料，用 *IEP* 值更为恰当，因为这使存在于固体表面的带正电荷和负电荷的溶解组分与一个等数相联系。由于这一原因，*IEP*

的 pH 值也代表最小溶解度的 pH 值。溶解驱动力是固体表面与 Stern 平面或外层的 Holmholtz 平面(即水合离子达到的最近距离)之间电位差。根据 Parks[41]的研究,一个材料的 *IEP* 可能所在的数值范围由表 2-2 所列的阳离子氧化状态所决定。Parks 也列举了很多材料的 *IEP* 值。

表 2-2 可能的 *IEP* 值[41]

氧化物类型	*IEP* pH 值范围	氧化物类型	*IEP* pH 值范围
M_2O_5, MO_3	<0.5	MO	8.5~12.5
MO_2	0~7.5	M_2O	>11.5
M_2O_3	6.5~10.4		

除了土壤学文献,还有大量研究工作报道了氧化物的溶解在金属表面形成具有保护或半保护性涂层。Diggle[42]发表了一篇很好的文章,对早至 1971 年的该类文献进行了综述。Diggle 把这些氧化涂层的溶解分为两大类:那些速率决定步骤包含电荷迁移的被称为电化学溶解型;那些速率决定步骤不包含电荷迁移的被称为化学溶解型。氧化物的共价特征越明显,与氧化物结构和键接有关的电子导电性越重要。在化学溶解中,晶体和金属—氧键强度起着很重要的作用;而在电化学溶解中,电子结构是最重要的。

固体在溶液里的溶解有时取决于固/液界面之处表面控制的反应。固体和溶液之间的配位基的交换率随阳离子电荷的增加而减少,因而在阳离子与配位基之间形成更强的键接。Bright 和 Readey[43]通过比较 Ti^{4+} 和 Mg^{2+},给出了显示该关系的一个例子,即 MgO 的溶解显得要比 TiO_2 快很多。

Cussler 和 Featherstone[44]总结了酸对多孔离子性固体的活化,只有当多孔固体里的阳离子的化合价为 1 或 0 时,才会发生溶解;如果化合价大于 1,材料就会沉淀。他们用 $Ca(OH)_2$ 的实验证实了这一结论,该实验显示了 $Ca(OH)_2$ 在被溶解的

$Ca(OH)_2$孔隙里的沉积。Cussler 和 Featherstone 的假设是,固体中的所有反应都比扩散快得多,以至于反应达到平衡,所有组分的扩散系数相同,而且有过量的多孔固体存在。尽管对于简单系统,这些假设可以导致合理的初次近似,但是它们一般都不成立,尤其是对于那些经常碰到的更复杂系统。

文献报道的水的另一效应是,与水的反应导致亚稳态相向更稳定的形态转变。Yoshimura 等人[45]报道了部分稳定化的氧化锆(PSZ),即亚稳态的四面体结构氧化锆与氧化钇反应,转变成稳定的单斜晶体结构。类似地有 Sato 等人[46]报道,水在氧化锆表面的吸附也引起同样的转变。Yoshmura 等人指出,如果 Y_2O_3 在 YSZ 中的反应性与在 Y-PSZ 中的一样,那么转变不是由应变释放而引起,而是由形核缺陷引起,这些缺陷是因水的化学吸附造成的应力集中所产生的。

与陶瓷使用寿命相联系的更为实际的问题是,经常观察到大气中的水蒸气腐蚀所造成的力学性能的退化。这通常被称为应力腐蚀,该腐蚀取决于时间,并且能够降低杨氏模量和断裂强度。更多关于应力腐蚀引起性能退化的信息,请参阅第 7 章。

2.2.2 玻璃

2.2.2.1 块状玻璃

绝大多数玻璃被腐蚀的例子都是由液体所造成的腐蚀。在过去 15~20 年间,从不同玻璃成分释放出的有毒组分(例如,PbO 或放射性废料)引起了世界性的关注。尽管很多人认为玻璃与多数液体都没有反应,但是它们的确缓慢地溶解。然而,在很多情况下,被释放出的组分并没有危害。

玻璃的耐蚀性主要与结构相关,面结构又由成分所决定。尽管玻璃的耐蚀性与非桥接氧数目有关,后者是成分的函数,但是 White[48]建议,玻璃的耐蚀性与特殊分聚化单元的存在更为紧密相关,他是通过桥接和非桥接氧的有效负荷以及振动光谱

的对应关系得出这一结论的。在含氧氮化物玻璃的溶解行为的研究中，Wald 等人[49]报道，在 200℃ 的去离子水中搁置 28 天的同样条件下，含氮玻璃的耐蚀性至少是熔融氧化硅或石英的 1.5 倍。他们把这归诸于氧化硅网状结构交叉链接量的增加和水解导致的还原。

玻璃可以在包括水在内的、从酸到碱的很宽 pH 值范围内溶解。为水泥、黏合剂、清洁剂和凝聚剂的制造提供原料的硅酸盐工业，其基本产品是水溶性的硅酸钠。而在另一极端，玻璃被设计为具有最大的耐蚀能力。

水对硅酸盐玻璃腐蚀的机理包括离子交换和基体溶解之间的竞争，这一竞争又受到玻璃成分和可能形成的保护性界面层的影响。界面层的特征控制随后的溶解过程。该层的脱碱取决于碱扩散通过它的容易程度、物理性能(即孔隙度、厚度等)以及溶液的 pH 值。界面层的脱碱通常进一步引起基体的脱碱和溶解，因脱碱而造成的 pH 值增加使氧化硅的溶解加剧。经常观察到很快的初始反应速率，这是因微裂纹或通常是因粗糙表面的存在，导致过于暴露的腐蚀表面积而引起的。过大的表面面积可以通过适当的清洗方法来消除。

Jantzen[51]曾用热力学方法来解决玻璃的腐蚀，尤其是他将这一方法应用于解决核废料玻璃的溶去性问题。为了描述自然水环境的影响，Jantzen 扩展了 Newton 和 Paul[52]对多种玻璃的早期研究工作，然后与 Pourbaix[53]、Garrels 和 Christ[54]的研究相结合。Newton 和 Paul 应用热力学水合化方程，从成分来预测玻璃的耐久性。Jantzen 证明，该动力的贡献主要是试验条件(SA/V 比率、时间和温度)的函数。Jantzen 方法的主要假设是，玻璃水合化的总自由能是各组元水合化自由能的和，并且玻璃结构是玻璃成分的主函数。Pourbaix 的活度-pH 图提供了水合化自由能与溶液中离子浓度之间所需要的对应关系。因此，通过应用数百种成分的核废料玻璃、人造玻璃和自然玻璃的水合化相 pH 值控制的自

由能，Jantzen 能够根据玻璃成分来确定玻璃的耐久性。pH 值控制的水合化相的自由能越负，玻璃的耐久性越差。

玻璃中的组分被溶去也许是由于与溶液中质子进行离子交换，或者氧化硅被溶去是因为溶液里的氢氧根离子破坏了基体的硅氧烷键。pH 值低时，以前一机理为主；而 pH 值高时，以后一机理为主。Hench 和 Clark[55]将被溶解的玻璃表面分为 5 组，表 2-3 列出这些分组。在类型Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ中，如果形成的表面反应层由金属氢氧化物或水合硅酸盐构成，那么其溶解度较低。这些表面层常常具有保护作用，基本上阻止了进一步的腐蚀。

表 2-3　被侵蚀玻璃的表面类型[55]

类型Ⅰ	薄表面含水层；小于 0.5nm 厚；高度耐久性
类型Ⅱ	在碱被损耗的表面层；中等耐久性
类型Ⅲ	临近于基体玻璃的富硅层和临近于溶液的富离子（从基体玻璃中侵蚀出）层；中等耐久性
类型Ⅳ	富硅的非保护性层；低耐久性
类型Ⅴ	无表面层形成；最低耐久性

很多人认为溶剂的 pH 值是影响玻璃耐久性的最重要参数。$pH<5$ 时，以离子交换为主要机理；$pH>9$ 时，以基体溶解为主；在 $5<pH<9$ 时，腐蚀最轻。这一规律被示意在图 2-5。因此，当金属—氧键广泛与氢或氢氧根离子配位时，溶解进行得很快，但在中性条件下，溶解最小。

因为硅酸盐玻璃溶解的驱动力是氢离子的活度，所以溶解过程中氢离子的失去导致溶解速率的不断降低。溶液 pH 值会随着溶解速率的增加而改变，进入引起氧化硅基体分解的区域。要准确确定速率常数，实验人员必须通过使用溶液缓冲剂或自动滴定系统来保持 pH 值不变。$pH>9$ 时，氧化硅溶解度明显增加。

在含有不同价离子的系统里，因为离子的溶解度由它们的

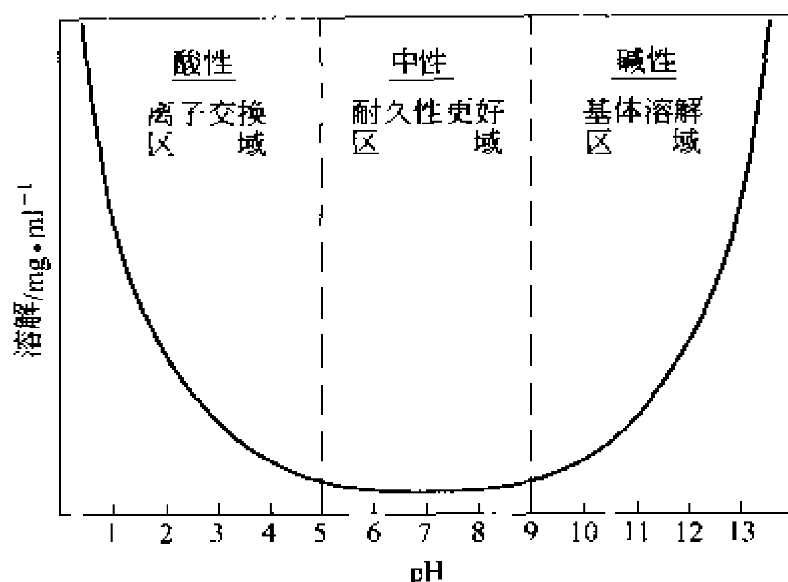


图 2-5 pH 值对玻璃溶解的影响

价位所决定,所以必须考虑系统的氧化还原电位 E_h。一个普遍性的经验方法是,价位越高越容易溶解。

Hogenson 和 Healy[57]建立了如下方程来描述时间和温度对硅酸盐玻璃的酸(10%HCl)腐蚀的影响:

$$W = a\phi b_2 \exp(-b_1/T) \tag{2-17}$$

式中 W——失重;

a、b_1、b_2——实验所得系数;

ϕ——时间;

T——温度。

由于该方程将多组元的总质量损失与时间和温度相联系,假设了一均匀的表面腐蚀,没有考虑溶解机理,而是确定总腐蚀。这对实际问题也许是可行的,但不能用于机理研究。

Budd[58]应用亲电子或亲质子机理,或者两者都应用来解释玻璃的腐蚀。玻璃表面暴露有富电子和贫电子区域。不同的溶解剂以不同的速率侵蚀这些区域。被暴露的非桥接负氧离子与 H^+(或 H_3O)反应,而暴露的硅原子网络与 O^{2-}、OH^- 和 F^- 反应。

Budd和Frackiewicz[59]通过研究在不同溶液里的破碎玻璃发现,当有足够表面积暴露时,就能达到一平衡的pH值。平衡pH值是玻璃成分的函数,并且可能它与玻璃氧离子活度有关。当杂质离子存在时,达到平衡pH值所需要的表面积会更大。

玻璃表面的水解率是描述商业玻璃领域的主要参数之一。水解率非常重要,因为水解率决定了玻璃在风化或腐蚀条件下的使用寿命,并对力学性能有影响。玻璃的断裂受助于水解。有相同莫尔率的碱性硅酸盐玻璃的水解率以这一顺序排列:Rb>Cs>K>Na>Li。

氟化锆酸盐玻璃的腐蚀机理基本上不同于硅酸盐基玻璃。不像硅酸盐首先水解,氟化锆酸盐玻璃的腐蚀是随着组元溶入溶液里而造成基体溶解。这些玻璃也具有形成非保护性多孔水合界面层的特征。非常难溶于水的化合物保留在多孔界面层里。羟(基)化的氧化锆氟化络合物在溶液里形成,导致溶液的pH值明显降低,因面增加了氧化锆氟化物的溶解度,并且增加了几个数量级的总溶解速率。

所形成的溶解层性能强烈地影响溶解速率,这是因为存在的硅羟基组能聚合化,不同的溶质和胶体能与溶解层反应,形成的应力也会造成裂缝和剥落。

2.2.2.2 玻璃纤维

有关玻璃的讨论,如果没有提到玻璃纤维,那么将是不完整的。纤维的内在腐蚀要比整体玻璃的腐蚀大,简单地讲是因为有更大的比表面积。由于纤维的主要应用之一是作为其他一些材料的增强物,使人感兴趣的主要性能是强度。因面,任何降低强度的腐蚀反应都是令人关注。这一效应无论是在纤维制造时,还是其后纤维被埋进另一材料,都是很重要的。例如,Thomas[61]研究了E-玻璃(硼硅酸盐)纤维在干燥和潮湿的环境里的强度,发现在潮湿环境强度降低。第7章的7.2.2节将更详细地讨论环境更复杂的玻璃纤维的应力腐蚀。

Wojnarovits[62]报道，由于具有不同溶解速率的分层结构，以及一般有最高溶解率的芯，所以多元组分的玻璃纤维在酸性和碱性环境里表现出不同的溶解性。单组分纤维（即硅石）并没有这一分层效应，所以也就没有溶解率的变化。

2.3 气体腐蚀

2.3.1 晶体材料

蒸气侵蚀多晶体陶瓷会造成比液体或固体的腐蚀都要严重得多的腐蚀。与蒸气腐蚀有关的最重要的材料性能之一是孔隙度或渗透性。如果蒸气能渗透进材料，暴露于蒸气侵蚀的表面积大大增加，使腐蚀加快进行。正是因为暴露于蒸气侵蚀的总表面积的重要性，所以孔隙度体积和孔隙尺寸分布都很重要。关于孔隙度的测定，请参阅第 3 章的 3.5.3.2 节。

如以下方程所示那样，蒸气侵蚀的反应产物为固体、液体或气体：



$$A_s + B_g \longrightarrow C_{s,l,g} \quad (2\text{-}18)$$

例如，受 Na_2O 蒸气侵蚀的 SiO_2 能生成液态的硅酸钠。

在另一类型的蒸气侵蚀中，蒸气和液体侵蚀产生联合而持续的效应，蒸气在朝向低温的热梯度作用下，会渗透入材料并凝结成液体溶液来溶解材料。液体溶液能进一步沿着温度梯度渗透，直到完全凝结。如果材料的热梯度被改变，固体反应产物有可能熔化，在熔点附近引起过腐蚀和剥落。

热能是使离子扩散过表面反应层并使该层不断增长的驱动力。如果没有提供足够的热能，那么反应层的增长速率将很快下降。低温下，在极薄膜层（小于 5nm）的范围内存在着能将阳离子吸引出膜层的强电场，这非常类似于室温下发生的金属氧化。对于反应膜层的增长，通常能用如下方程的其中一个来表示：

$$y = K_1 \log t \text{（对数型）} \tag{2-19}$$

$$1/y = K_2 - K_3 \log t \text{（反对数型）} \tag{2-20}$$

$$y = K_4(1 - \exp[-K_5 t])\text{（渐近线型）} \tag{2-21}$$

对于厚膜：

$$y^2 = K_6 t \text{（抛物线型）} \tag{2-22}$$

$$y = K_7 \text{（直线型）} \tag{2-23}$$

式中 y——膜厚；

t——时间；

K_i——速率常数。

总的说来，氧化过程比一单组分扩散出氧化层的简单机理更为复杂。沿着晶界的择优扩散能极大地改变氧化层的生长。晶界扩散是比全面扩散能量更低的过程，因而在低温下更为重要。如果从高温反应速率外推，常常会在比预期温度还要低的温度下观察到更快的反应速率。因而，反应层的微观结构，特别是晶粒尺寸尤其重要。另外，完全化学计量化的反应层对扩散产生的阻力比缺少阴离子和/或阳离子的反应层更大，后者提供了容易扩散的途径。

Readey[64]列举了在气-固反应动力学里控制速率的可能步骤：

(1) 气体向固体扩散；

(2) 气体分子吸附于固体表面；

(3) 被吸附气体的表面扩散；

(4) 在表面特定部位的反应物分解；

(5) 表面反应；

(6) 反应产物从反应部位脱落；

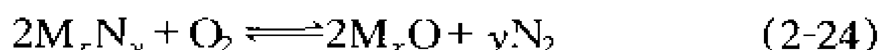
(7) 反应产物的表面扩散；

(8) 气体分子从表面解吸附，以及

(9) 从固体中扩散出来。

这些步骤中的任何一个都可能控制腐蚀速率。

最近，非氧化物陶瓷的氧化，尤其是碳化硅和氮化物的氧化引起广泛的重视。总的来说，非氧化物对氧化的稳定性是与氧化相和非氧化相之间相对的生成自由能有关。在研究氮化物的氧化时，决不可忽略最终产物或者中间产物形成氧氮化物的可能性。例如，氧化物与氮化物之间的稳定性可以由如下方程表示：



$$2M_xN_y + O_2 \rightleftharpoons 2M_xO + yN_2 \tag{2-24}$$

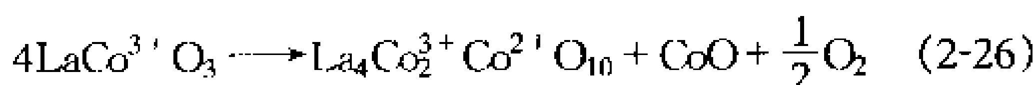
随着氧化物与氮化物之间的形成自由能差负值更大，反应朝右进行的趋势越大。若用氧分压来表示反应自由能的变化，可以得到：

$$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln\frac{(p_{N_2})^y}{p_{O_2}} \tag{2-25}$$

这样就可以计算出能使氧化物或氮化物在任何要求的温度下保持稳定的分压比。例如，氮化硅在 1800K 被氧化为二氧化硅的过程导致大约 10^7 的氮与氧分压比，因此需要很高的氮分压来保持氮化物的稳定。只要生成物气体穿过反应层的渗透率比反应物气体的小，那么由于在反应界面层的气泡和/或裂缝的作用，会在界面处产生很高的生成物气压，导致随后的连续反应。

在不同氧分压下氧化物陶瓷的还原也是令人关注的，而且可查 $\Delta G^{\ominus} = -RT\ln p_{O_2}$ 与温度的 Ellingham 图来了解这一还原反应。例如研究一个二元化合物（如莫来石）的还原，通过减少 $RT\ln p_{O_2}$，存在着一个形成该化合物的更稳定氧化物，它可以增加次稳定氧化物的稳定性。尽管增加了次稳定氧化物的稳定性，这一变化值还不足以增加更稳定氧化物的稳定性。因此莫来石的形成自由能介于氧化硅和氧化铝的形成自由能之间，但更接近与氧化硅的形成自由能。

随着氧分压的降低，二元化合物的还原可以通过其中一个构成氧化物的还原来实现：



$$4LaCo^{3+}O_3 \longrightarrow La_4Co_2^{3+}Co^{2+}O_{10} + CoO + \frac{1}{2}O_2 \quad (2\text{-}26)$$

当有过渡族金属存在时，这一反应非常普遍。在应用双氧化物(或多组元氧化物)时，需要放置于具有氧位梯度的环境里，这些反应就变得很重要。更概括地说，如果气相是固体的一个组成部分，那么对于任何气体位梯度来说，这都是正确的。

正如 Yokokawa 等人[65]所报道的，即使氧位梯度存在于双氧化物的稳定区域内，从动力学上，该氧化物也仍要分解，这一动力学分解是由于阳离子沿氧位梯度的扩散性不同而造成的。

另一加速氧化物还原的因素是，更稳定更低价的氧化物形成，以及反应产物的蒸发，如在高温下氧化硅被氢还原为在高于300℃时极易挥发的一氧化物。

氧化成更高阶的挥发性的氧化物会造成质量损失，其典型的例子是 Cr_2O_3 的伪蒸发，实际上 Cr_2O_3 如式 2-27 所示氧化成了 CrO_3 气体：



$$Cr_2O_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons 2CrO_{3(g)} \quad (2\text{-}27)$$

该反应不容易被实验证明，因为 CrO_3 一旦沉积或凝固就分解成 Cr_2O_3 和 O_2，但是 CrO_3 气体曾被质谱仪所鉴定。与上述表面反应相反，CrO_3 气体穿过惰性气体的边界层的扩散被确定为是控制速率的步骤[67]。

在实际应用中常常碰到的气体是水蒸气。很多研究人员已经报道当湿度存在时会引起腐蚀速率增加，这显然是与气态氢氧化物组分形成的容易程度有关。

对于气体腐蚀，一个控制速率的可能步骤是气体反应物的到达速率，也可能是气体产物的脱离速率。应当意识到，很多中间步骤(如通过气体边界层的扩散)都有可能控制总反应，它们中的任何一步都可能是控制步骤。显然，反应不可能进行得比添加反应物的速率还快，它也许进行得很慢。气体到达的最大

速率可以从 Hertz-Langmuir 方程算出：

$$Z=\frac{p}{(2\pi MRT)^{1/2}} \tag{2-28}$$

式中 Z——在单位时间内到达单位面积上的气体物质的量；

p——反应气体的分压；

M——气体相对分子质量；

R——气体常数；

T——绝对温度。

利用气体产物的分压 p 和气体的相对分子质量 M，也可用同样的方程计算气体产物的脱离速率。为了确定使用寿命是否足够长，这些速率都是需要的。如果某些产生挥发相的表面反应必定发生，那么实际测得的脱离速率会与计算值不同。观察值与计算值之差取决于表面反应激活能。如果气体反应物所处的温度比固体材料的低，那么必须考虑热转换到气体的附加因素，这会使总反应受到限制。

根据 Readey[64]对球体腐蚀的研究，腐蚀速率与气体速度的平方根成比例关系。如果气体蒸气压力和速度保持不变，那么腐蚀速率与温度的平方根成比例关系。在低气压下，气体向表面的传输控制着腐蚀速率。在高气压下，腐蚀受控于表面反应。气体腐蚀产物常常造成坑蚀和(或)晶间腐蚀裂纹。对那些含有可产生气体反应产物的第二相(复合相)的材料，这一点很重要。

Pilling 和 Bedworth[68]曾报道，知道反应物与产物所占的相对体积是很重要的，有助于确定反应的机理。当固体受气体腐蚀产生另一固体时，而且当固体反应物的体积小于该固体反应产物的体积时，反应仅借助于反应物穿过边界层的扩散来进行。在这一情形下，反应速率随时间而降低。如果反应物的体积大于产物的体积，那么反应速率通常与时间成线性关系。这些速率仅仅是指导性的，因为其他因素能使紧密结合的反应层不能形成(即热膨胀的不匹配性)。

当表面层由这样的反应所形成时，即气体必须扩散来使反应继续，该反应基本上可由抛物线速率定律所代表（这将更为详细地在有关动力学的 2.9 节里讨论）。Jorgensen 等人[69]已指出，由 Engell 和 Hauffe[70]所提出的描述氧化薄膜在金属上形成的理论也可以应用于非氧化物陶瓷的氧化。在这一情形下，与氧分压有关的速率常数有如下方程式：

$$k = A\ln p_{O_2} + B \tag{2-29}$$

式中，A 和 B 是常数。据研究报道，除了浓度梯度，扩散驱动力主要是横跨薄膜（厚度为 100～200nm）的电场。

2.3.2 真空装置

一般认为，所有材料都会气化，但是只有几种气化模式是可能实现的。有些材料直接由固体气化成与其固体成分相同的气体，被称为升华。其他材料非协同地蒸发为气体和不同的凝集相。蒸发不仅有可能形成稳定的气体分子，而且可能使材料分解成元素，后者被称为直接蒸发。在不同组分都有极为不同的蒸发热的多元组分材料里，选择性蒸发也会发生。

在很多情况下，陶瓷在真空里的退化是材料与低的氧分压之间的平衡。在这一情形下，正如以下方程所示的，低价氧化物可与氧反应而形成高价氧化物：



$$MO_{2(s)} \longrightarrow MO_{(g)} + O_{2(g)} \tag{2-30}$$

Langmuir[71]在 1918 年最早提出了由气体扩散所控制的固相的升华，尺寸的减少由如下方程求出：

$$r_0^2 - r^2 = \frac{KDV_0 p}{RT} t \tag{2-31}$$

式中 r_0——初始半径；

r——时间为 t 时的半径；

K——几何常数（约为 2）；

D——气体通过界面层的扩散系数；

V_0——蒸发组分的摩尔体积；

p——气体平衡分压；

R——气体常数；

T——温度；

t——时间。

2.3.3 玻璃

大气条件下，被称为风化的玻璃腐蚀基本上是由水蒸气所造成的。风化发生的机理有两种。这两种类型的风化都在玻璃表面产生凝集，然而，一种类型是蒸发，而另一类型是携带与其反应的任何产物从表面流聚到一点。根据 Tichane 和 Carrier 的研究[72]，前一类型是以形成富碱膜为特征。据 Simpson[73] 和 Tichane[74]的研究证实，这层富碱膜与大气中的气体，例如 CO_2，反应而形成 Na_2CO_3。

防止蒸气侵蚀玻璃对电子工业至关重要。现已开发出耐碱蒸气和水银(汞)蒸气腐蚀的密封玻璃和玻璃封套。Burggraaf 和 Van Velzen 在对一些含有 CaO 和 Al_2O_3 的玻璃研究中指出，当温度大约恰巧超出玻璃转变温度(T_g)范围时，碱蒸气的侵蚀急剧增加，这表明应该尽可能使用具有最高 T_g 的玻璃。

在应用 Pilkington 或 PPG 工艺生产平板玻璃时，在含有还原气氛(N_2 加约 10% H_2)的炉膛里，玻璃漂浮于熔融锡床上。存在于玻璃上方气氛中的氢能与玻璃顶层表面反应，还原其最容易被还原的组分。所有商业平板玻璃都含铁，那些靠近上层表面的铁主要处于还原状态。这通常并不成为一个问题，但是那些含 NiO 的玻璃被报废的原因是，外表面层呈现金属小滴。如图 2-9 所示，如果 p_{O_2} 保持大于 101325×10^{-9}Pa，而且最高温度不大于 1100℃，那么这类问题不应该出现。

Johnston 和 Chelko[76]认为氢扩散进入玻璃是玻璃中的离子被还原的机理，而可还原离子的作用就像固定不动的陷阱，与氢

反应阻止了氢的进一步扩散。

2.4 固体腐蚀

很多材料应用都包括两个彼此接触的不同类的固体材料。如果这两个材料相互发生反应，那么就会引起腐蚀。普遍的反应类型包括在界面形成第三相，该相可能是固体、液体或气体。在某些情况下，界面相也许是两原始相的固溶体。相图可显示出反应的类型以及发生该反应的对应温度。

当发生的反应表现为原子在化学成分均匀的材料之中的迁移时，该扩散被称为自扩散。当发生化学组分的永久性错位时，导致局部成分变化，称为互扩散或化学扩散。化学扩散的驱动力是化学位梯度（浓度梯度）。当两个不同类型材料相互接触时，它们各自朝彼此相反方向进行化学扩散，形成界面反应层。一旦形成该界面层，仅仅借助于化学组分扩散过该层，就可发生附加的反应。

固体与固体的反应是以扩散为主的反应。由于扩散系数 D 是扩散反应速率的度量，因此扩散反应是普通动力学理论的特殊情况。扩散可由一个 Arrhenius 式的方程来代表：

$$D = D_0\exp(-Q/RT) \tag{2-32}$$

式中　D——扩散系数；

D_0——常数；

Q——激活能；

R——气体常数；

T——绝对温度。

激活能 Q 的值越大，扩散系数受温度的影响就越大。

多晶体里的扩散可分成全面扩散、晶界扩散和表面扩散。沿晶界的扩散要比全面扩散快，因为沿晶界处的无序度要大得多。类似地，表面扩散也要比全面扩散大。当以晶界扩散为主时，浓度的对数值随距表面的距离线性地减小。然而，当以全面

扩散为主时,扩散组分浓度的对数值随距表面的距离的平方根而减少。因而通过从表面确定浓度梯度(在不变的表面浓度处),就可能知道哪一类型的扩散是占主要的。

由于晶界扩散比全面扩散要大,所以可以预期界面扩散的激活能比全面扩散的低。在较低温度下,界面扩散要更重要一些;而在高温下,全面扩散更为重要。

完全以固体状态进行的化学反应比含有气体或液体的反应少,这主要是由于较慢的物质迁移限制了反应速率。两个不同类型的块状固体材料之间的接触也限制了接合的紧密度,因为这比固体与液体或气体的接合程度要差得多。

陶瓷材料的应用通常都有热梯度存在。在这样条件下,多组分材料中的一个组分有可能沿着热梯度进行选择性地扩散,这一现象被称为热扩散或 Soret 效应。人们尚未很好地理解沿热梯度的扩散,尤其是对于陶瓷材料的热扩散,有关扩散的讨论请参阅第 2.10 节。

2.5 孔隙度的影响

陶瓷的腐蚀(即质量增/失)与孔隙度成比例关系。试样的孔隙越多,所表现出的腐蚀就越严重,这与暴露于腐蚀的表面积有关。如果两个材料具有不同的孔隙度,那么一个材料比另一个材料更耐腐蚀的事实并不保证前者就是更好的材料。例如,当比较氮化硅烧结用的不同助剂以及它们对腐蚀的影响时,认识到这一点是很重要的。材料更耐氧化也许不是由于所用烧结助剂的化学组分,而实际上是由于某一特殊的烧结助剂导致结构更为致密的烧结陶瓷。必须注意,重要的不是总孔隙度,而是孔隙度的总表面积,这使孔隙尺寸分布成为需要确定的一个重要参数。

只有在腐蚀性介质能渗透进孔隙的条件下,陶瓷的孔隙度才会对全面腐蚀有影响。通过注入水银法,可用 Washburn[77] 推

导出的以下方程来计算孔隙尺寸分布：

$$p=\frac{-2\gamma_{lv}\cos\phi}{r} \tag{2-33}$$

式中，p 是把液体注入直径为 r 的圆柱状的孔隙所需的压力，γ 是液体的表面张力，ϕ 是液体与陶瓷之间的接触角。有些人在应用该方程时，使用非水银的液体，但是所得的结果通常不准确，因为液体润湿了固体（陶瓷）。Washburn 做出了几个假设：使非润湿性的液体注入孔隙所要应用的力等于反向的毛细管张力；孔洞是彼此并不相交的圆柱形孔隙；而且如图 2-6 所示，孔隙以靠陶瓷外表面的直径最大的分级形式排列。

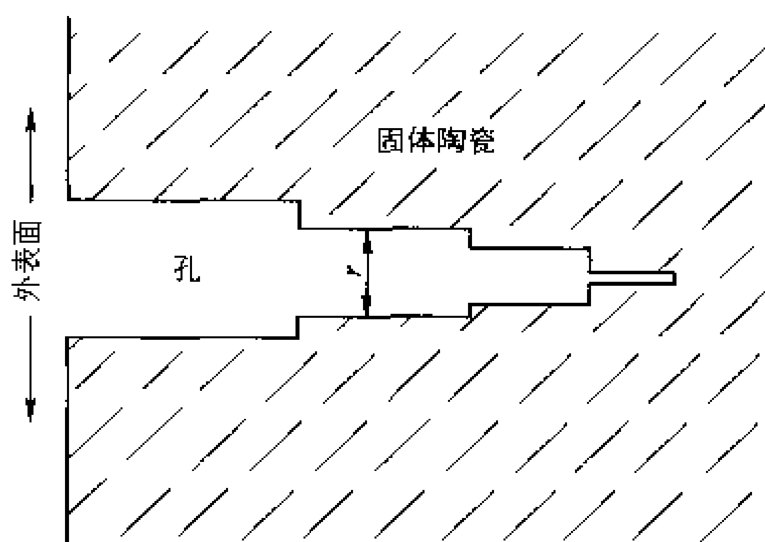


图 2-6 陶瓷的孔隙排列（根据 Washburn 的假设，非交叉孔隙逐级排列，越接近表面直径越大）

对该技术更有争议的一个方面是注入与挤出数据之间的差异。Smithwick 和 Fuller[78]用接触角的滞后作用解释了这一差异。Conner 等人[79]证实了该技术对孔隙形貌的敏感性。Moscou 和 Lub[80]报道，这一滞后效应是由注入与挤出法的接触角之差以及孔的形貌所共同引起的。

Lapidus 等人[81]和 Conner 与 Lane[82]曾用水银流入假设为孔-孔喉网络的孔隙空间的计算机模拟结果与实际的孔隙仪数据

进行比较,发现孔喉决定注入行为,而孔隙决定挤出行为。要了解更详细的信息,读者请参阅综述文章[80,83,84]。

一个直接与孔隙尺寸分布有关的效应被称为热蒸发的现象,是由热梯度所产生的气体逸出陶瓷。压力与温度之间的关系可以表示为:

$$p_1/p_2 = \sqrt{(T_1/T_2)} \tag{2-34}$$

式2-34中下标1表示热面。如果气体压力在两边都是基本相同的,那么为了使热面的压力更大,气体将朝热梯度高的方向迁移。迁移的速率与该气体的分子质量平方根成反比例关系。孔隙尺寸将影响迁移,因为很细的孔隙对液流造成太大的阻力,而很大的孔隙由于压力差,又使常规液流都能流动。因此在某一中间孔隙尺寸,蒸发就会发生。在具有较大孔隙的陶瓷中,常规液流往往使压力均等,通过蒸发,达到液流最小化。文献中没有报告显示热蒸发影响陶瓷腐蚀,然而,这也许建议了一个最小化常规腐蚀性液流影响的方法。如果蒸发气体流足够多,那么腐蚀性气体在热面的稀释也许会把腐蚀速率降低至可以接受的水平。

采用浮法工艺生产平板玻璃的制造商充分意识到了热蒸发也许会造成的问题。尽管不是一个腐蚀过程,但从锡浴池底砖蒸发出的气体逸出锡液面,在玻璃底表面造成凹坑。在某些情况下,气压足以使气体完全穿透玻璃带。为了消除这一问题,需要制造具有特殊孔隙尺寸分布的浴池底砖。

2.6 表面自由能的影响

在固-气界面,固-液界面以及液-气界面中的表面能关系可以表示为:

$$\cos\phi = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \tag{2-35}$$

当接触角 ϕ 小于 90°时，不用施加任何力，毛细管作用会使液体渗入孔隙而排除其中的气体。当接触角大于 90°时，需要施加一个力 p 来迫使液体注入孔隙。施加至应用陶瓷上的压力取决于该液体的密度和深度。当这一压力大于 p 时，液体将进入半径大于 r 的孔隙。

根据 Smith[85]的研究，把这一步前推，液体在陶瓷晶粒间的渗透性可以从液-固和固-固界面能来预测，因为如果：

$$\gamma_{ss} \geqslant 2\gamma_{sl} \tag{2-36}$$

完全润湿将发生。如果：

$$\gamma_{ss} \leqslant 2\gamma_{sl} \tag{2-37}$$

固-固接触存在，液体就离散成珠状。当：

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl}\cos\phi/2 \tag{2-38}$$

各力之间达到平衡。式中是陶瓷晶粒与液体之间的两面角。因而只有当 $\phi > 60$ 时，方程式 2-36 成立，而当 $\phi < 60$ 时，方程式 2-37成立。由于这一原因，60°被称为临界二面角，它是主相晶粒之间的第二相完全润湿和非渗透的分界条件。正如随后要讨论到的，尽管有一些二面角的数据，但几乎没有实际的数据曾经被报道过，而引起二面角变化的一般性因素却被时常提起。

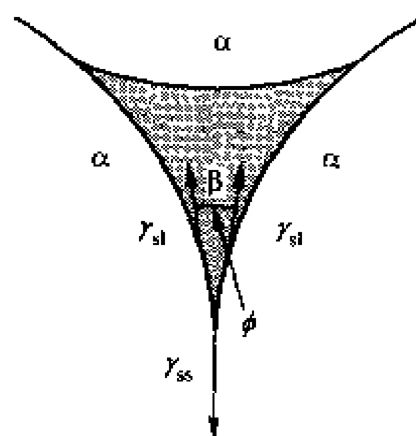


图 2-7　主相和第二相晶粒界面之间表面(能)力的平衡
α—固体晶粒；β—液体晶界相；
γ_{ss}—两固体晶粒间的表面能；
γ_{sl}—固体与液体之间的表面能；
ϕ—两面角

持续均衡的力将使晶粒倾向于圆形(见图 2-7)。如果存在着明显的晶体面，方程式 2-38 不再成立，这是因为表面力不再相切和各向同性，而在推导方程式 2-38时，曾假设这两条件成立。然而，如果：

$$\gamma_{ss} > \sqrt{3}\gamma_{sl} \tag{2-39}$$

液体则只出现在 3 个晶粒的交汇处。因此人们期望 γ_{ss}小于 $2\gamma_{sl}$,并且至少小于 $3\gamma_{sl}$,以便减少液体渗透入陶瓷。但是力的平衡受很多因素的影响,其中一个重要因素是温度,下面将要讨论的成分和晶粒尺寸也会影响力的整体平衡。

由于在抛光截面的三晶连接处的任意取向性,即使在整个结构里 ϕ 是常数,它也会在 0°与 180°之间变化。在此情况下,大量测定值的平均值才可作为两面角的值。

White[86]关于耐火材料的研究表明,当温度升高时,二面角减小。他也证明,在 1550℃下,置于空气里的 85Mg-15Ca-Mg-硅酸盐液体中的成分对二面角的影响,这些影响列举在表 2-4 中。White 报道,二面角随固体在饱和液体里浓度的增加而减少,这与温度的影响是一样的。由于随着二面角的增大晶粒的曲度必然减小,更大的晶粒将形成更小的二面角。另外 White 证明,两个相似晶粒间的二面角要比两个非相似晶粒间的小,这表明液体在非相似晶粒间的渗透量要比在相似晶粒间的渗透量少。

表 2-4 成分对二面角的影响[86]

替代 MgO① 的成分	浓度/%	温度/℃	二面角/(°)
Cr_2O_3	0～10	1550	25～45
Fe_2O_3	0～5	1550	25～20
Al_2O_3	0～5	1550	25～20
TiO_2	0～2	1550	25～15
Cr_2O_3	5	1550～1725	40～30

① 以 85%MgO-15%CMS 的成分替代 MgO。

比较被侵蚀固体和侵蚀介质之间的键接类型性质,可显示可能发生的润湿程度。例如,过渡金属硼化物、碳化物和氮化物都有某些金属键的特征,因而被熔融金属润湿的程度要比具有

离子键特征的氧化物要大得多。各种溶入熔融金属的杂质(尤其是氧)能够对界面能产生极大的影响。在大多数情况下,控制性的因素正是晶界或第二相的性质。

2.7 酸碱的影响

存在于液体中的化学组分决定该液体是酸性还是碱性。类似于液体,具有酸/碱性的陶瓷最耐腐蚀。在某些情况下,陶瓷的第二相只是略微不同于主要组分的酸/碱性,因而是主相还是第二相先腐蚀取决于环境的酸/碱性。

已有数种酸/碱反应的理论被提出。Bronsted 和 Lowry 理论也许可以解释那些在水性介质里的反应。在该种介质里,表面的酸/碱性由它的负荷零点(*ZPC*)所决定,或者由被浸入表面的纯零表面负荷之处的 pH 值所决定。在非水性介质里,如果酸被定义为那些接受一对电子而与电子施主形成共价键的组分,而碱被定义为那些给出一对电子而与酸形成共价键的组分,那么 Lewis 理论也许更为适用。离子化会随着共价键的形成而发生。那些取决于配对组分的性质,既能接受又能给出电子的组分被称为两性组分。因而某一组分也许既会像酸又会像碱一样作用于其他组分。氧化剂类似于酸,因为它们往往接受电子,并将其保留不再释放出来。

Carre 等人[87]设计了一个从纯氧化物中所含的金属元素的离子化位来计算 *ZPC* 的简单方法。所得的数值与 Parks[41]的几乎没有什么差别。他们应用叠加法来计算多元组分玻璃的 *ZPC*。*ZPC* 在腐蚀中之所以重要是因为它是最大耐久性的 pH 值。Carre 等人的方法基本上很类似于 Lewis 的方法,因为氧化物的酸度取决于金属的电子亲和性,而 O^{2-} 阴离子又起着碱性组分的作用。

根据 Carre 等人的研究,摩擦及研磨各种玻璃表面都会增加 *ZPC* 值(例如,可将碱石灰玻璃的 *ZPC* 值从 8.0 增加到 12.0)。

可以推测，这样做在表面增加了碱度。酸洗正好产生相反的效果，由于把碱从表面洗去，所以减小了 *ZPC* 值。

2.8 热力学

腐蚀的驱动力是系统自由能的减少。反应路径在热力学里并不重要，重要的仅是初始和最终的状态。当平衡没有建立或/和反应动力不大时，过渡相或亚稳态相实际上常常存在。总之，如果自由能是负的，反应就能发生。即使反应的热焓(或热)是负的，也不足以确定反应是否会进行。反应的自发性更依赖于反应热。有很多自发性的吸热反应。因此，要预言稳定性，就必须考虑熵。自发的、不可逆的过程是那些体系熵增加的过程。另一方面，不可逆过程是那些体系熵不变的过程。低温下，放热反应可能是自发的，因为任何混合熵的减少量都大于热环境熵的大的增加量。高温下，即使总体是吸热的，分解反应也可能是自发的，因为任何环境热熵的减少量都要比反应混合物的熵的增加量大。

工程师在选择材料时，希望选取那些在使用环境中热力学稳定的材料。这是一个很困难的任务，需要热力学和动力学的知识，以便能选中反应速率慢和/或无有害反应的材料。热力学给工程师提供了一个手段来理解和预测要发生的化学反应。有关这一主题的更为详细的讨论，请读者参阅其他热力学书籍。

2.8.1 数学表示

热焓和熵通过自由能联系在一起。在恒压下，等热反应的自由能变化表示如下：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2-40}$$

式中 G——吉布斯自由能；

H——焓或生成热；

T——绝对温度；

S——反应熵。

在等容条件下，等热反应的自由能变化是：

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \tag{2-41}$$

式中 F——亥姆霍兹自由能；

E——内能。

很明显，根据方程式 2-40 和式 2-41，熵项的重要性随温度而增加。我们所关心的涉及陶瓷材料的反应，主要是那些发生在熵对反应有着显著影响的温度下的反应。尤其在更高温下，高熵值组分会产生更大的影响。

在固体状态下，吉布斯自由能项更重要，因为系统的外压比体积要容易控制得多。如果热焓和熵是已知的，可容易地计算出任何温度下的自由能变化。评估方程式 2-40 就能决定反应是否自发进行。如果反应是自发的，自由能变化为负；而如果反应处于平衡态，自由能变化等于零。

可以根据表格化的数据（例如 JANAF 表[91]），通过从生成产物的自由能中减去反应物的生成自由能，可以容易地计算出某一特定反应的自由能变化。作为比较反应自由能和反应热焓在不同温度下的例子，下面给出氧化铝和氧化硅形成莫来石的反应：



$$3Al_2O_3 + 2SiO_2 \longrightarrow Al_6Si_2O_{13} \tag{2-42}$$

根据 JANAF 表中给出的形成热焓和自由能的数据，可用如下方程计算热焓和自由能变化。假设所有反应物与产物的活度是 1，这样就能容易地判断在一定温度下形成莫来石反应的自发性：

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_{f(产物)} - \sum \Delta G_{f(反应物)} \tag{2-43}$$

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{f(产物)} - \sum \Delta H_{f(反应物)} \tag{2-44}$$

用表 2-5 给出的值，就可做出计算：

表 2-5 1400K 的生成热焓和自由能

材 料	ΔH_f/kJ·mol^{-1}	ΔG_f/kJ·mol^{-1}
莫来石	−6846.78	−5028.75
氧化铝(矾土)	−1688.91	−1229.39
方石英	−899.81	−661.48

$$\Delta H_r = (-6846.78) - [3\times(-1688.91) + 2\times(-899.808)]$$

$$\Delta H_r = +19.587\text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_r = (-5028.75) - [3\times(-1229.39) + 2\times(-661.482)]$$

$$\Delta G_r = -17.609\text{kJ/mol}$$

可以看出，尽管反应热焓为正，但反应自由能为负，该反应在 1400K 下自发进行，而且莫来石是稳定相，因此可以预测氧化铝将与氧化硅在该温度下反应。

在 10^5Pa(1bar)气压和 298K 下，以温度为函数的标准自由能表可以用于更普通的反应[91,92]。对于特殊的反应，必须用 $\Delta H^{\ominus}$、$\Delta S^{\ominus}$ 和质量热容数据来计算反应的自由能。正如能测量反应热那样，差分扫描热量仪也能在高达大约 1000K 温度的实验中测出质量热容。熵的变化不能直接从热测量中得到。如果必须要计算，各种计算机程序也可以辅助研究人员[93,22]。这些表中的数据总是处于不同的确认阶段，其准确性变化很大，因此检查数据的来源是对用户利益的最好维护。

预测反应是否发生的真正难题是如何选择适当的反应来作评估，必须注意不要忽略了一些可能的反应。

当以特定机理评估腐蚀时，其他形式的自由能方程也很有用。如果反应是一电化学性质的反应，对反应的自由能变化可用下式计算：

$$\Delta G = -nFE \tag{2-45}$$

式中 n——电子数；

F——法拉第常数，96500C；

E——标准电池电位,V。

有现成的标准半电池电位表(标准电动势系列)可查,它们被更普遍地称为氧化还原电位表[94]。长期以来,标准电动势被应用于水溶液的研究,并已扩展到对非水溶液电解质,如熔融盐混合物的研究。根据 Brenner[95]的报道,在热量仪法与电动势法的测量值之间有平均 32%的误差,用方程式 2-45 并不准确,应根据对被测量的每一电偶电池的要求,修正这个方程。

尽管工业过程的气流基本上处于热力学不平衡状态,但在它们通常所处的高温下,其成分朝着平衡方向变化。因此,用于实验室研究的平衡混合气体是预测腐蚀的一个基础,但并不一定准确。可使用如下方程计算自由能,预测哪些反应产物会在固-气界面形成:

$$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln\left\{\frac{(p_C)^u(p_D)^w}{(p_A)^x(p_B)^y}\right\} \tag{2-46}$$

式中,p 为方程中的每一个组元的分压。



$$xA + yB = uC + wD \tag{2-47}$$

方程式 2-46 的自然对数大括号里的表达式是反应的平衡常数,因此:

$$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K_p\text{(著名的能斯特方程)} \tag{2-48}$$

当与一个或多个非理想气体组分的反应包含纯固体时,该方程更与活度相关,而不是与成分或压力有关,因此平衡常数可根据活度表示为:

$$K = \frac{(a_C)^u(a_D)^w}{(a_A)^x(a_B)^y} \tag{2-49}$$

式 2-49 中的下标 A 和 B 表示反应物,C 和 D 表示产物。活度是活度系数与没有分解的溶质的乘积。在无限稀释的状态下,溶质活度系数被认为接近于 1。如果溶质是溶液里没有完全分解的电解质,那么活度的表示就更为复杂。在应用方程式 2-46 和方程式 2-49 时所做的一些假设是,气体行为类似于理想混合气

体,纯固体的活度等于 1,以及气体混合物处于平衡态。在不服从理想气体定律的情况下,用逸度来替代活度以保持一致性。气体是理想状态的假设并不过分,因为人们普遍关心的是低压。只要在无晶体溶液中仅仅含有简单化合物,那么固体活度为 1 的假设是真实的。因为热表面的催化反应,近表面平衡态的假设也是合理的。

如果对氧化物的分解压力感兴趣,可以应用方程式 2-48,只是把其中的平衡常数替换为氧分压(p_{O_2}),因为对于理想气体,活度近似等于分压。如果氧化物分解为元素,测得的蒸气压等于计算的分解压。如果氧化物通过形成稳定的气体分子,分解成低一级的金属氧化物,那么测得的蒸气压大于计算的分解压。Livey 和 Murray[96]汇编了分解压。然而,在中、高温度和大气压下,逸度与分压几乎是相等的。因面对于大多数陶瓷系统,当假设为理想状态时,就是要应用气体分压。

一个纯固体反应而形成另一纯固体和气体的例子是方解石形成石灰和二氧化碳。只要在平衡状态下固体是存在的,平衡常数与固体的数量无关。



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \tag{2-50}$$

$$K = \frac{(a_{CaO})(a_{CO_2})}{a_{CaCO_3}} \tag{2-51}$$

重新变换后为:

$$a_{CO_2} = \frac{(a_{CaCO_3})K}{a_{CaO}} = K \tag{2-52}$$

或:

$$p_{CO_2} = K_p(\text{常压下的平衡反应常数}) \tag{2-53}$$

常温下,如果 $CaCO_3$ 之上的 CO_2 分压保持在比 K_p 小的值,那么所有 $CaCO_3$ 被转化成 CaO。如果 CO_2 维持比 K_p 大的分压,那么所有 CaO 将反应形成 $CaCO_3$。这一类包含纯固体的平

衡不同于那些趋向于新的、但不是最终完成的化学平衡。

类似于方程式2-47所描述的反应，即反应物和产物都是固体的反应，Luthra[97]给出了一个氧化铝基体与SiC加强纤维反应的例子。如下方程描述了这一反应：



$$2Al_2O_3 + 3SiC \rightleftharpoons 3SiO_2 + Al_4C_3 \tag{2-54}$$

假设SiC和Al_4C_3的活度都是1，式2-54中的二氧化硅活度取决于氧化铝的活度，由下式给出：

$$a_{SiO_2} = [K(a_{Al_2O_3})^2]^{1/3} \tag{2-55}$$

如果二氧化硅在基体里的活度比二氧化硅的平衡活度大，那么在基体和纤维间没有反应会发生。由于二氧化硅和氧化铝的活度都很小，少量二氧化硅加入到氧化铝就可以防止基体/纤维间的反应，所以用少量莫来石添加剂阻止该反应发生。

由于陶瓷使用中的腐蚀决不会达到平衡，所以不能严格应用热力学计算，因为这些计算都是针对平衡态系统的。然而，很多反应极接近平衡，所以应该把平衡态条件考虑为一限制条件而不是解释实验数据的障碍。

2.8.2　图示法

陶瓷与环境反应的热力学最好能用数个不同类型稳定相图的其中一个来代表。图形提供的信息与数学方程的一样，但是它们能对解决问题提供意想不到的新预见。不同类型的图示强调不同方面的信息，因而仅仅较好地适用于某一特殊问题。图2-8示意了在文献里可看到的各种类型的图。最普遍的热力学数据示意图也许是平衡相图[1]。这些相图建立于吉布斯相律基础之上，该相律把混合物的物理状态与构成这一混合物的物质或组元数，以及环境温度和/或压力联系起来。对大多数腐蚀研究来说，固相线之上的区域是最重要的。液相线或100%液相区域与液固相混合区域之间的界线决定在任何温度下能溶入液体的

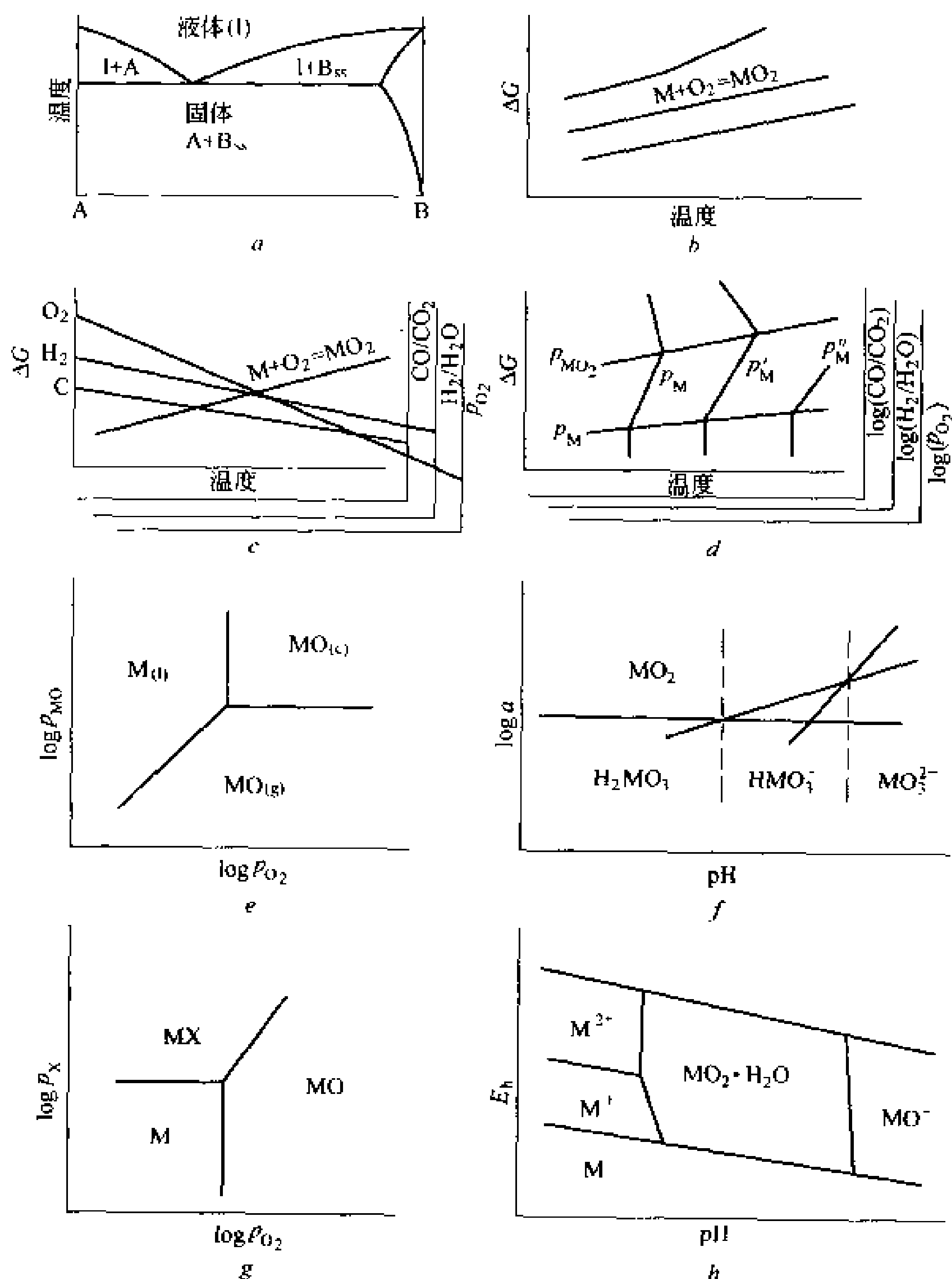


图 2-8 热力学数据的图形示意

a—相平衡图；*b*—Ellingham 图；*c*—Darken & Gurry 修正的 Ellingham 图；*d*—Lou 等人修正的 Ellingham 图；*e*—挥发性图；*f*—稳定性图；*g*—相稳定性或 Kellogg 图；*h*—Pourbaix 图

固体量(即饱和成分)。这些曲线也因此被称为溶解度曲线,它们提供了以温度为函数的饱和摩尔分数(或质量分数)。要获得浓度还必须知道被研究成分的密度。

另一类型图表示恒压下以温度为函数的金属与1mol氧的反应产物的标准形成自由能。这类型图被称为Ellingham图[98]。Richardson和Jeffes[99]在Ellingham图上添加氧的列线标尺,这样还可确定在某一特定氧分压及温度下的反应。由于实际中经常使用CO/CO_2和H_2/H_2O比来获得氧分压(尤其在低数值时),所以Darken和Gurry也给这些比率添加了列线标尺[100]。现在,这些图能在很多涉及各种氧化还原反应的文献中发现,它们被称为Ellingham图、Ellingham-Richardson图、Darken和Gurry或修正的Ellingham图。在这些图上(图2-9),$T=0K$时的截距等于$\Delta H^{\ominus}$,而斜率等于$-\Delta S^{\ominus}$。

要应用图2-9,只需要把绝对零温度处代表零自由能的点(即位于图2-9左侧标有0的点)与所求的反应和温度的交点连接起来。以氧化铝为例,其1400℃线在p_{O_2}标尺截得大约10^{-24}大气压($101325\times10^{-24}Pa$),这就是金属铝氧化成为氧化铝的氧平衡分压,任何低于该分压的压力都将使氧化铝还原成金属。应该注意,图2-9中的任何金属都可以还原位置在其之上的氧化物。

图2-9中各反应的全部凝结相都被假设是纯相,所以活度为1,但在大多数实际反应中遇到的却是偏离单位活度的情况。借助方程式2-46和方程式2-49,所用的修正值与产物的活度以及与反应物活度的比率成比例。以含镍玻璃的制造为例,由于NiO在玻璃中的溶解,NiO活度小于单位活度,修正项是负的,并且自由能图将顺时针旋转。斜率变化会极大地影响需要维持镍处于被氧化状态的氧平衡分压。在这样情况下,低活度是有益的,因为在任意给定温度下,镍将以低的氧分压保持在被氧化状态。根据图2-9的检验,很多反应发生与否都可用非单位活度来解释。

由于$\Delta G^{\ominus}$负值越大意味着氧化物相对于其元素越稳定,所

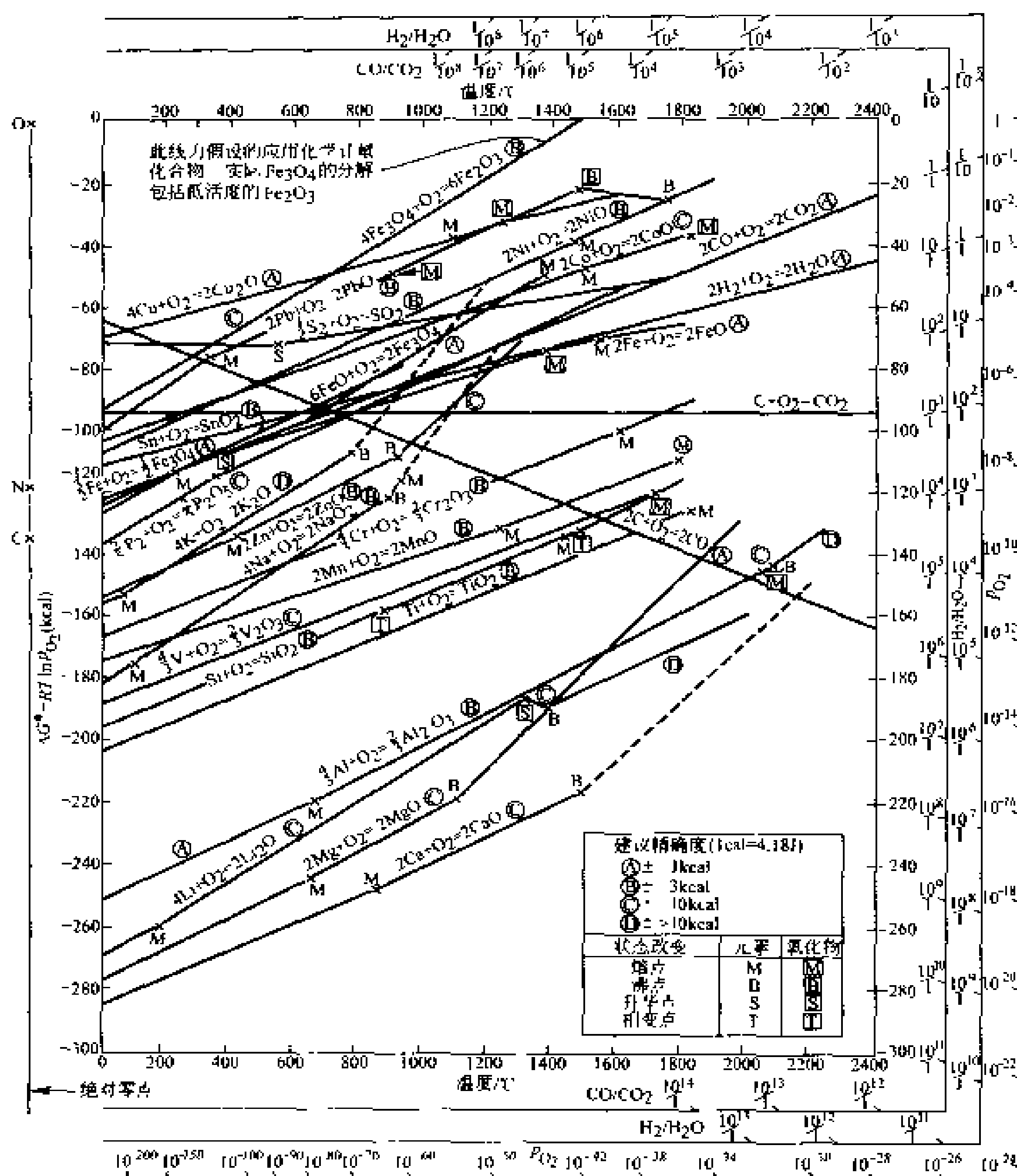


图 2-9 以温度为函数的很多金属氧化物的标准形成自由能

（参考文献[100]，获得 McGraw-Hill 的重印许可）

以 Ellingham 图能够极好地确定氧化物与金属接触时的相对稳定性，但是它们并不包含各种形成气体相的信息。Lou 等人描述了含有蒸气压信息的 Ellingham 图。他们把挥发性图（两平衡气

体组分与凝结相之间的分压关系的等热图)同 Ellingham 图结合起来,推导出在不同蒸气压下,各个氧化物的自由能相对于温度的变化图。图 2-10 所示的是铝的例子。该图示意了不同 p_{AlO_2} 值对应的p_{O_2}(实际上是 $RT\ln p_{O_2}$)与温度。线 6 是从固体或液体铝过渡到固体或液体 Al_2O_3 的分界线,线 7 是主要由铝产生的蒸气转变成 AlO_2 的分界线。在图 2-10 的中部,一系列朝右的倾斜线表示固体 Al_2O_3 上的铝蒸气压。上方的间断线是等摩尔线,它定义了在非反应系统中(即真空和惰性气体)Al_2O_3 之上的最大 p_{Al}。较低的间断线由等压点所构成,这些等压点代表在某一特

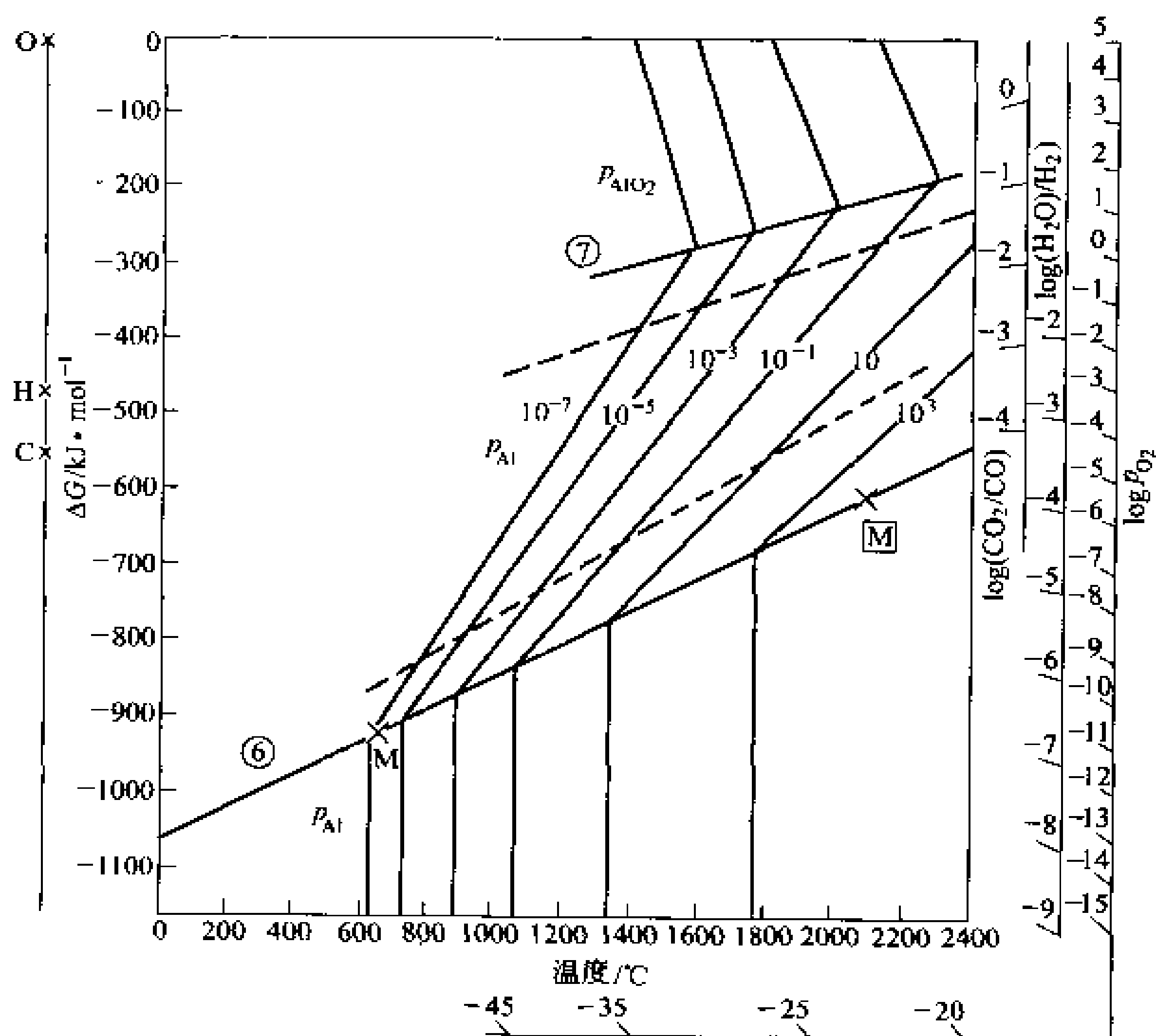


图 2-10　Al-O 系统的 Ellingham 类型图

(参考文献[101],获得美国陶瓷协会的重印许可)

定温度下，任何氢压所允许的最大铝蒸气压（根据反应 $Al_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Al_{(g)} + 3H_2O_{(g)}$）。例如，在1800℃下，作用于 Al_2O_3 的最大预测铝蒸气压是 1×10^{-3}Pa，最大 p_{O_2} 是 $1\times10^{-3.3}$Pa。

自由能也与产物的分解压力有关，因而在文献里还有其他类型的示意图。这些图基本上都是平衡态气体分压与凝结相的等热图，被称为挥发性图、挥发性图谱或相稳定性图[99,100]。当两个氧化剂存在时（如O和N），只要已知所有可能的凝固相，那么就能获得类似的图，诸如金属-氧-碳系统图[102]。有一个通常所作的假设是不正

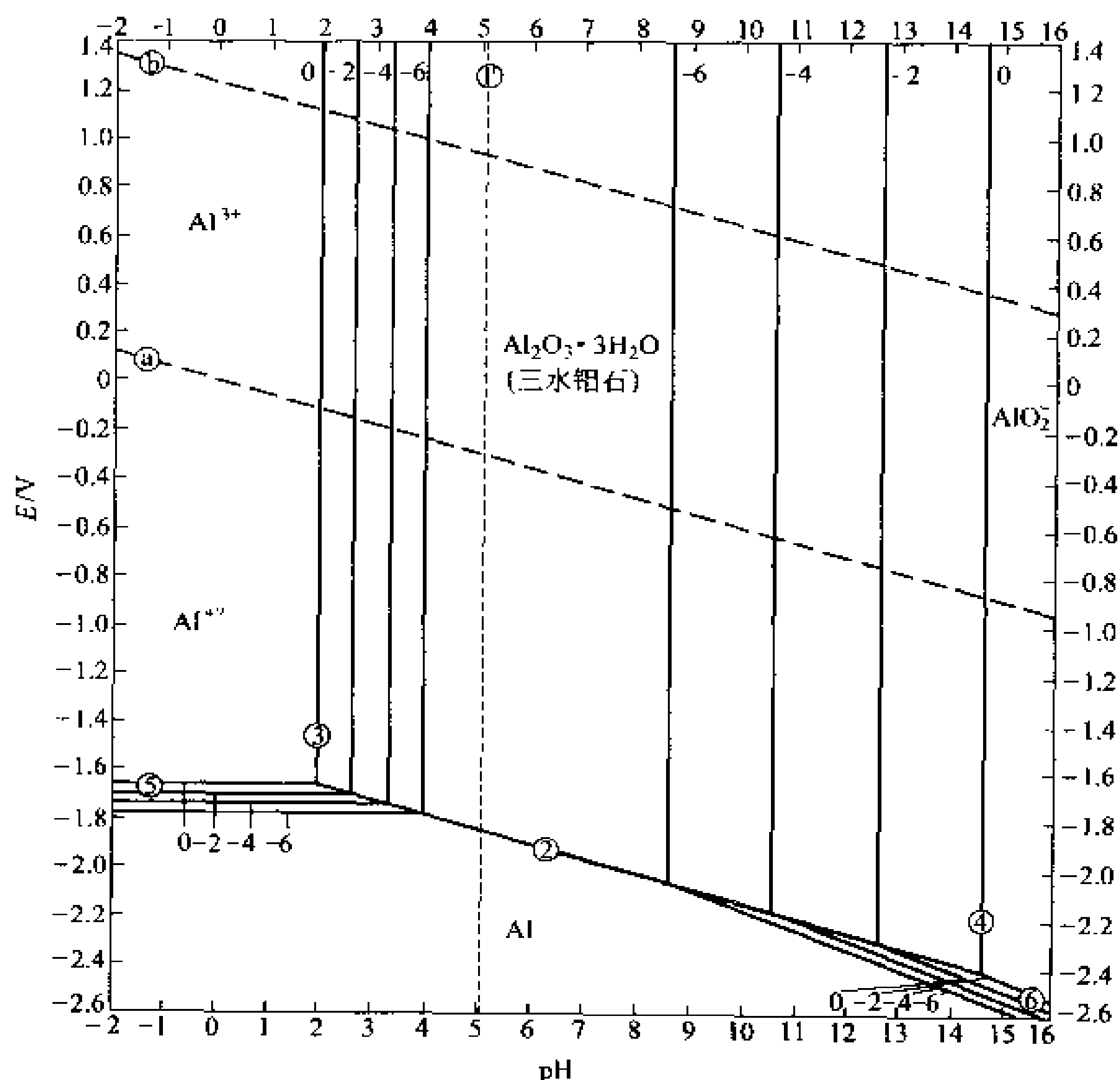


图 2-11 氧化铝-水系统在25℃时的电位-pH平衡图

（参考文献[53]，全国腐蚀工程师协会的重印许可）

确的,即凝固相活度为1。单位活度仅适用于纯态组分。当反应含有不止一种气体组分时,更适合使用挥发性图。

很多陶瓷材料的腐蚀都发生在水介质中(例如,窗户玻璃的风化)。在这些条件下,系统的 pH 值变得重要。M. Pourbaix[53]首先建议用氧化还原电位(E)与 pH 图来预测反应进行的方向和存在相。这些图现被称为 Pourbaix 图,它们是水介质中热力学和电化学平衡的图示。图 2-11 是铝-水系统在 25℃ 的 Pourbaix 图。Garrels 和 Christ[54]在描述水对土壤作用中,广泛地发展了 Pourbaix 的概念。那些与土壤-水系统有关的图被称为 Garrels 和 Christ 图。在水溶解的研究里,也可很方便地绘制溶液的 pH 值与溶解组分浓度的对数图(溶解度图)。

2.9 动力学

材料的腐蚀通常都在预料之中,所以为了预测使用寿命,了解反应动力学至关重要。从工程的观点出发,最重要的腐蚀参数是反应速率。系统常常能在非平衡或最低自由能状态下保持额外长的时间,这些状态被称为亚稳态,有几个原因能使它们发生,其一是表面反应形成阻挡或强烈抑制反应的扩散壁垒;另一更重要的原因是,反应要进行至最低自由能状态,首先必须经过一个能量比初始或最终状态都高的中间状态。需要越过这一能垒的能量被称为激活能,所释放的净能量是反应热。图 2-12 描述了一个原子从初始亚稳态(a)移至最终态(c)需要通过具有更高能量的非稳定态(b)。从(a)至(c)反应是放热的,而反向时是吸热的。反向进行的激活能明显必须比正向的大。反应速度取决于亚稳态原子总数、原子振荡频率以及原子振荡期间获得所需能量以克服能垒的几率。如果没有获得足够的能量来克服激活能垒,那么系统将处于不稳定的亚稳态。克服能垒的原子数就是反应速率:

$$反应速率 = A\mathrm{e}^{-Q/RT} \tag{2-56}$$

式中，A 是含有频率项的常数，Q 是激活能。若用对数形式表达这一方程可得到：

$$\ln(\text{速率}) = \ln A - (Q/R)/T \tag{2-57}$$

将速率的对数与温度倒数作图，得到斜率为 Q/R，而在 $1/T=0$ 处的截距为 A。

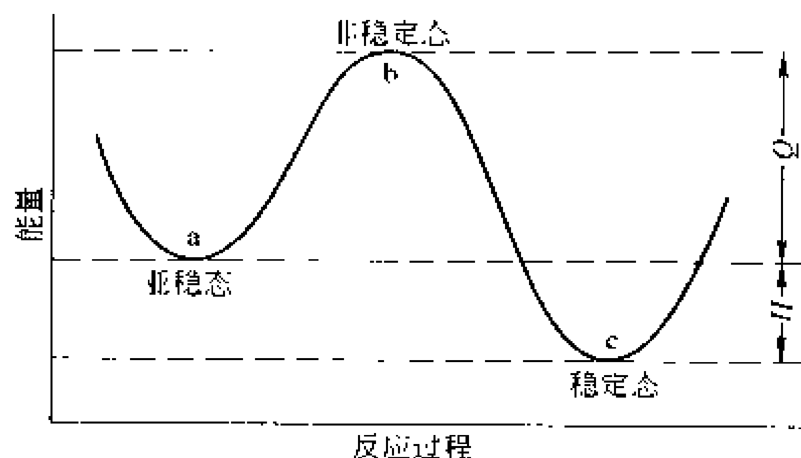


图 2-12 能垒图

Q—激活能；H—反应热

如下例子可显示温度对反应速率的影响。对于很多陶瓷反应，$Q=188.1\text{kJ/mol}$ 和 $R=8.36\text{J/(mol·K)}$ 的假设是比较合理的。幂指数项的计算得到在 1000K 的速率大约是在 300K 速率的 1×10^{23} 倍。因而如果反应在 1000K 时需 1s，那么在室温下需 1×10^{12} 年。这就是急冷的原理，它使人们能在室温下检测那些曾在高温下发生的反应。

腐蚀速率的对数与温度倒数作图常常得到一条直线，这表明腐蚀是一个被激活的过程。然而，把各种陶瓷材料的性能与这些激活能联系起来的建议是极为误导的。通常实验得到的不同材料的激活能范围很大，而且难以解释，因为扩散系数取决于发生扩散的材料成分和结构。由于界面成分通常随温度而变化，扩散的驱动力也随温度而变化，这两者与被激活过程没有任何关系。

当某一物质增加反应速率而自身在反应中又不消耗时，这

种物质被称为催化剂。催化剂通过很多不同的机理起作用,但所有催化剂都基本上经过一个使用与再生的循环。当催化剂在溶液中以分子或离子存在时,它通过一个被称为均匀催化的过程来起作用;当反应发生于表面时,该过程被称为非均匀催化。由催化剂所提供的反应途径是更低的激活能和/或更高的频率因素。如果反应产物起着催化剂的作用,那么该反应被称为自催化反应。

相凝结过程的反应速率通常涉及反应产物离开界面的迁移,因而整个过程的速率是由每个单独步骤所决定,并且取决于反应速率常数和进行至该步骤的反应物浓度。最慢速率反应决定腐蚀过程的总速率。一些影响反应速率的更重要因素是扩散速率、黏度、晶粒尺寸、热传递以及接触或混合的程度。

总过程的化学计量方程并不揭示反应机理。要确定总反应速率,必须确定过程的所有中间步骤。反应机理的预言或确定不是完全可靠的,因为其他机理也能解释实验数据。

表示为浓度变化率(dc/dt)的反应速率取决于反应物的浓度。反应速率也取决于没有包含在化学计量方程中的其他物质的浓度。作为影响速率的每一个物质浓度的函数,速率方程被称为反应速率定律。当速率方程含有浓度的幂时,反应的级相当于幂指数。速率定律只有通过实验才能确定,不能从化学方程来预言。

第一级速率方程是:

$$dc/dt = -kc^n \tag{2-58}$$

式中 k——速率常数;

c——反应组元的浓度;

n——反应级数($n=1$ 为第一级);

t——时间。

如果以 $\log c$ 相对时间来作图,对于第一级反应就得到一条直线。如果反应是第一级反应,那么反应进行四分之三时的时间是进

行至一半时的两倍长。在任何一本有关动力学的书里都可以看到有关反应级数和各种方程的讨论[103]。

将方程式 2-58 在时间极限 t_1 和 t_2 对应的浓度极限 c_1 和 c_2 之间积分得到：

$$k=\frac{1}{t_2-t_1}\ln(c_1/c_2) \tag{2-59}$$

因而从该方程可明显看出，要确定 k，只需评估在这两个时间时的浓度比率。这使分析变得更容易，因为我们可以替换任何与浓度成比例关系的可测量性能。诸如在体积、气体分压、光吸收率以及导电率等性能的变化都被经常用到。

方程式 2-58 常常表示为一个与在反应时间内所形成产物分数有关的形式：

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t=k(1-\alpha)^n \tag{2-60}$$

式中，α 是所形成产物的总量。根据 Sharp 等人[104]的研究，当 $n=1/2$或 $n=2/3$ 时，方程分别代表旋转圆盘（或圆柱）或球的相界面控制的反应。

扩散控制的反应由不同产物形成量的函数来表示，由如下总方程式给出：

$$F(\alpha)=kt \tag{2-61}$$

被 Sharp 等人频繁引用的文章给出了能以普遍采用方程的实验数据来评估 $F(\alpha)$的数据，表 2-6 列出这些方程。因为这些方程由特殊的单一几何尺寸形状推导出来，这在实际情况中很少存在，所以 Sharp 等人总结认为，需要相当高的实验精度来鉴别各种可能性。

应当意识到，Sharp 等人讨论的动力方程解只是近似的。Frade 和 Cable[105]指出，实验数据和理论模型间的偏差，经常是由于原始理论分析时的近似而引起的。通过考虑球状颗粒、移动的反应边界和体积变化，Fred 和 Cable 重新检查了固态反应动

力学的基本理论模型。实验数据与理论模型的偏差常常起因于非球形颗粒、尺寸范围、反应物之间的不良接触、多种产物的形成以及成分对扩散系数的影响。通常应用的 Jander 方程最初是从平面板材间的反应推导出的，尽管 Jander 模型较合理地吻合低转换值，但它不适用于球形颗粒。

表 2-6　动力学方程[104]

扩散控制的反应
$\alpha^2=(k/x^2)t$ 一维，$2x$ 为反应层厚度
$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=(k/r^2)t$ 二维，r 为圆柱半径
$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=(k/r^2)t$ 三维，r 为球半径，通常称为 Jander 方程
$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}=(k/r^2)t$ 三维，r 为球半径
相界面控制的反应
$[1-(1-\alpha)^{1/2}]=(u/r)t$，$r$ 为旋转圆盘或圆柱半径，u 为界面速度，假设瞬时形核
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}=kt$，圆盘/圆柱条件下的 Avrami-Erofeev 随机形核方程
$[1-(1-\alpha)^{1/3}]=(u/r)t$，$r$ 为球半径，u 为界面速度，假设瞬时形核
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}=kt$，球体条件下的 Avrami-Erofeev 随机形核方程

很多反应不是简单的零、一、二或三级反应，因为它们以多步骤的机理进行。然而，多步反应也许表现得像零、一级反应。会碰到的一些复杂反应是平行步骤、连续步骤，逆向步骤或其他类型的步骤。一个复杂反应之所以时常显得像零、一、二或三级反应，只是因为那一级就是限制速率的步骤，而所有其他步骤都进行得很快。

在过去 20 多年里，很多调查者用非等热的热重力法(TG)研究分解反应动力学。动态方法能采集到的数据量比等热法的多得多，这使研究人员更依赖于动态法。现代计算机化的热分析仪更是极为方便，人们只须以不同的加热速率来扫描试样，然后

按下适当的键就可获得动力学数据！以如此方式采集数据一定要非常仔细。全面了解试样特征、机械操作等对动力学产生的不同影响，了解软件编程者在使用数据来计算动力学参数时所作的各种假设都是极为重要的。这些"伪动力学"数据经常地发表在技术文献里，误导粗心的读者。

尽管采用非等热研究比用等热研究的优点多，但前者的主要缺点是不能确定反应机理，因而导致无法确定激活能、反应级数和频率因子。文献里报道了至少 24 种用动态热重(量)分析研究计算动力学的不同方法。最广泛使用的是 Feeman 和 Carroll 法[106]。Sestak[107]比较了 5 种方法，发现在激活能的计算值里大约有 10% 的差异。Arnold 等人[108]总结认为，动态热重(量)分析研究没有对反应动力学的计算提供足够的数据，实验程序会影响这些数据，而且结果并不确定。

差热分析法(DTA)和微分扫描量热法(DSC)也被用于反应动力学研究。评估速率的方程取决于机理，因此必须已知机理后才能应用这些方法。要使这些方法有效，热发生速率也必须与反应速率成比例关系。最近，Sestak[109]发表了一篇有关使用 DTA 法来确定反应动力学的综述。

在非等热研究中，最重要的不确定参数也许是试样的温度。反应热焓时常足以升高或降低试样温度多达 1000℃，这是最经常出现的情况。但若应用非等热的热重(量)分析法，它却被忽略了或者是难以测出。DTA 和 DSC 也许比 TG 法更合适，因为这两个技术要么确定了试样温度，要么相对于参比材料，保持试样在一恒温下。热分析中评估反应动力学的研究温度范围通常是在 100～150℃ 的数量级。这一温度范围仅仅包含大约10%～20%的总反应，导致 Arrhenius 方程中激活能和指数项计算值的过度发散。

腐蚀速率对现场工程师很有用，但最好还要把它们表示为有用的形式。在大多数情况下，工程师所涉及的是在某一段时

间内材料的腐蚀量，或单位时间内的穿透深度。在文献中，腐蚀速率常常由单位时间内单位面积上被反应（腐蚀）的材料质量所表示。通过除以材料的密度，可以容易地把这些腐蚀速率数据转换为单位时间内的穿透深度：

$$p=\frac{M}{\rho At} \tag{2-62}$$

式中 p——穿透深度；
M——质量损失；
ρ——密度；
A——暴露面积；
t——暴露时间。

以上述方程和实验室试验来计算腐蚀速率时，必须特别注意暴露于腐蚀的总表面积，这将包括确定试样的开放孔隙率。很多研究者试图通过忽略试样的孔隙率来错误地比较各种材料的腐蚀抗力。尽管忽略孔隙率没有表示出真正的材料腐蚀，但对制造状态中的材料腐蚀却是合理的。

2.10 扩散

当离子和分子不以大流量的形式迁移时，被称为扩散。物质将自发地向更低化学位的区域扩散。物质的迁移或物流量可用菲克第一定律表示，与浓度梯度成比例关系，见下式 2-63

$$J_{ix}=-D\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right) \tag{2-63}$$

式中 J_{ix}——组元 i 在 x 方向的流量；
D——扩散系数；
c_i——组元 i 的浓度。

因此物流量与浓度梯度成比例，从高浓度区流向低浓度区。

菲克第二定律描述了特定区域浓度随时间变化的扩散流非定态，见式 2-64：

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{2-64}$$

由于扩散的方向性,必须注意各向异性的影响。扩散速率在不同的晶体方向有很大不同。在立方系晶体里,扩散系数是各向同性的,就像在没有择优取向存在的多晶体材料里一样。由 x、y 和 z 的每一个方向的流量 J 方程所定义的第二级张量,含有 9 个标记为 D_{ij} 的一套扩散系数。由于四方、六方、正交和立方系晶体中不同对称操作的影响,只有少数 D_{ij} 有非零值。所有非对角上的 $D_{ij}(i=j)$ 都为零。因而只有 3 个对角值是重要的,但其中一些又因对称性而相同。在余下的两类晶体中,独立系数的数目增加,但是因为 $D_{ij}=D_{ji}$,总数有些减少。表 2-7 列出了每种晶体类型可能的非零扩散系数。

表 2-7　对称性对第二级张量扩散系数的影响

晶体类型	独立系数的数目	非零系数
立方晶系	1	$D_{11}=D_{22}=D_{33}$
四方和六方晶系	2	$D_{11}=D_{22}\neq D_{33}$
正交晶系	3	$D_{11}\neq D_{22}\neq D_{33}$
单斜晶系	4	$D_{11}\neq D_{22}\neq D_{33}\neq D_{31}=D_{13}$
三斜晶系	6	$D_{11}\neq D_{22}\neq D_{33}\neq D_{21}=D_{12}\neq D_{31}=D_{13}\neq D_{23}=D_{32}$

对于在半无限介质里的非稳态扩散(D 与浓度无关),方程式2-64的一个解是:

$$c(x,t)=\frac{c_0}{2}\left\{1+\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{(Dt)}}\right)\right\} \tag{2-65}$$

式中　$c(x,t)$——t 时间后的浓度;

c_0——在介质里初始浓度。

方程式 2-64 的解取决于评估时所选取的边界条件。不同的

研究者选取了不止一套边界条件,因而文献里有数个该方程的解,这给非初始状态带来一些混淆。在上述适合于两固体间扩散的例子中(方程式 2-65),边界条件可以这样选取,即随着时间的流逝,扩散组分在边界的一边被耗尽而在另一边却增加。这将在 $c_0/2$ 边界处产生一个不变的中点浓度。在固体被液体腐蚀的情况下,假设从液体进入固体的扩散组元的浓度在边界(c_s)保持不变,而且等于其在整体液体里的浓度值。那么方程式 2-64 的解是:

$$c(x,t)=c_s\left\{1-\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{(Dt)}}\right)\right\} \tag{2-66}$$

式中,c_s 是表面的浓度。应当注意,当边界条件改变时,式2-66 大括号里的符号也要改变。(Dt)是原子平均迁移距离数量级的度量,因而近似于扩散期间浓度会改变的距离(范围)。在扩散估算中,误差函数(erf)的应用相对容易,只须从已发表的表中[110]就可查到各种 erf(z)值。

菲克方程的大多数解都是假设 D 为常数,但是在多数真实情况下,扩散系数会随时间、温度(见方程式 2-32)、成分或沿试样的位置、或这些条件的任何组合而变化。如果把这些都包括在方程里,即使可能有解,数学运算也很困难,因此用于描述扩散的方程通常都假设 D 为常数。表 2-8 是一些典型的扩散系数值。

表 2-8 一些典型陶瓷的扩散系数

扩散离子	系统	D_0/cm^2·s^{-1}	Q /kJ·mol^{-1}	注 释	参考文献
O^{2-}	Al_2O_3	1.9×10^{3}	635.4	单晶体,>1600℃	[111]
O^{2-}	Al_2O_3	2.0×10^{1}	459.8	多晶体,>1450℃	[111]
O^{2-}	Al_2O_3	6.3×10^{-8}	240.8	多晶体,<1600℃	[111]
O^{2-}	MgO	2.5×10^{-6}	260.8	1300~1750℃	[111]
O^{2-}	SiO	1.5×10^{-2}	297.6	玻璃,925~1225℃	[112]
O^{2-}	ZrO_2(Ca)	1.0×10^{-2}	117.5	15% CaO(摩尔分数),700~1100℃	[113]

续表 2-8

扩散离子	系统	$D_0/cm^2\cdot s^{-1}$	Q /$kJ\cdot mol^{-1}$	注　释	参考文献
Al^{3+}	Al_2O_3	2.8×10	476.5	多晶体，1670～1950℃	[114]
Ca^{2+}	$ZrO_2(Ca)$	3.65	455.6	16%CaO(摩尔分数)	[115]
Mg^{2+}	MgO	2.3×10^{-1}	329.0	1400～1600℃	[116]
Mg^{2+}	$MgAl_2O_4$	2.0×10^2	326.0		[117]
Zr^{4+}	$ZrO_2(Ca)$	1.97	455.6	16%CaO(摩尔分数)	[115]
Pb^{2+}	$PbSiO_3$	1.0×10^{-4}	103.7	玻璃，300～600℃	[118]

现已假设和研究了几种扩散机理。在陶瓷材料中较为重要的一个机理是，扩散在非化学计量的材料里通过空位移动来进行。另一扩散机理是通过从一个间隙位向另一间隙位迁移来进行。然而，这一机理并不像空位移动的机理那样容易发生。其他提供高扩散性路径的机理包括位错、自由表面或晶界辅助的扩散。

由于很多陶瓷应用都有热梯度，所以也应提一下热扩散。在液体研究中，这被称为 Soret 效应。要用菲克第一定律来计算这一影响，一个与温度梯度有关的附加项必须加入到方程 2-63 里，那么可得到如下扩散流：

$$J_i = -D\frac{\partial c_i}{\partial x} - \beta_i\frac{dT}{dx} \tag{2-67}$$

式中 β_i 是与组分 i 的热梯度无关的常数，它也许是正或负，分别取决于是沿热梯度向上还是向下扩散。这个常数与 D 成比例，如式 2-68 所示：

$$\beta_i = \frac{D_i Q_i^* c_i}{RT^2} \tag{2-68}$$

式中，Q_i^* 是描述热扩散效应数值与符号的经验参数，也被称为传输热。一个由热扩散分析所发现的有趣现象是，在等热系统里，扩散流将形成热梯度。

当弹性应力梯度与浓度梯度一起存在时，就像处理热梯度时的需要一样，总扩散流方程里必须包含一个势能项。因而在某一特定方向原子总流量增加(或减少)，超过仅仅由于浓度差所引起的流量。这一效应被称为应力辅助扩散。

当通过热分析来评估反应动力学时，扩散也许是最重要的速率控制步骤。在气体相中的扩散比在液相里的高出大约 10^4 倍。对于扩散的更为完整描述，推荐读者参考有关扩散的教材(文献[119]和[120])。

参 考 文 献

1 Phase Diagrams for Ceramists, Vols I-X, Am. Cer. Soc., Westerville, Ohio.

2 A. R. Cooper, "The Use of Phase Diagrams in Dissolution Studies", in Refractory Materials, Vol 6-III (A. M. Alper, ed.), Academic Press, New York, 1970, pp. 237-50.

3 A.A. Noyes and W.R. Whitney, "Rate of Solution of Solid Materials in Their Own Solutions" (Ger), Z. Physik. Chem., 23, 689-92 (1897).

4 W. Nernst, "Theory of Reaction Velocities in Heterogeneous Systems" (Ger), Z. Physik. Chem., 47, 52-5 (1904).

5 A. Berthoud, "Formation of Crystal Faces", J. Chem. Phys., 10, 624-35 (1912).

6 L. Prandtl, NACE Tech. Memo. No. 452 (1928).

7 B.G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.

8 B.G. Levich, "Theory of Concentration Polarization", Discussions Faraday Soc., 1, 37-43 (1947).

9 A. R. Cooper, Jr. and W. D. Kingery, "Dissolution in Ceramic Systems: I, Molecular Diffusion, Natural Convection, and Forced Convection Studies of Sapphire Dissolution in Calcium Aluminum Silicate", J. Am. Cer. Soc., 47 (1) 37-43 (1964).

10 B.N. Samaddar, W.D. Kingery, and A.R. Cooper, Jr., "Dissolution in Ceramic Systems: II, Dissolution of Alumina, Mullite, Anorthite, and Silica in a Calcium-Aluminum-Silicate Slag", J. Am. Cer. Soc., 47 (5) 249-54, (1964).

11 Y. Oishi, A.R. Copper, Jr., and W.D. Kingery, "Dissolution in Ceramic Systems: III, Boundary Layer Concentration Gradients", J. Am. Cer. Soç., 48 (2) 88-95 (1965).

12 P. Hrma, "Contribution to the Study of the Function between the Rate of Isothermal Corrosion and Glass Composition" (Fr), Verres Refract., 24 (4-5) 166-8 (1970).

13 T. Lakatos and B. Simmingskold, "Influence of Constituents on the Corrosion of Pot Clays by Molten Glass", Glass Technol., 8 (2) 43-7 (1967).

14 T. Lakatos and B. Simmingskold, "Corrosion Effect of Glasses Containing Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 on Tank Blocks Corhart ZAC and Sillimanite", Glastek. Tidskr., 22 (5) 107-13 (1967).

15 T. Lakatos and B. Simmingskold, "Influence of Viscosity and Chemical Composition of Glass on its Corrosion of Sintered Alumina and Silica Glass", Glastek. Tidskr., 26 (4) 58-68 (1971).

16 A. Pons and A. Parent, "The Activity of the Oxygen Ion in Glasses and Its Effect on the Corrosion of Refractories" (Fr), Verres Refract., 23 (3) 324-33 (1969).

17 H.H. Blau and C.D. Smith, "Refractory Problems in Glass Manufacture", Bull. Am. Cer. Soc., 29 (1) 6-9 (1950).

18 F.E. Woolley, "Prediction of Refractory Corrosion Rate from Glass Viscosity and Composition", UNITECR '89 Proceedings, L.J. Trostel, Jr (ed), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1989, pp. 768-79.

19 D.S. Fox, N.S. Jacobson, and J.L. Smialek, "Hot Corrosion of Silicon Carbide and Nitride at 1000°C", in Ceramic Transactions Vol 10: Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, R.E. Tressler & M. McNallan (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1990, pp. 227-49.

20 N.S. Jacobson, C.A. Stearns, and J.L. Smialek, "Burner Rig Corrosion of SiC at 1000°C", Adv. Cer. Mat., 1 (2) 154-61 (1986).

21 L.P. Cook, D.W. Bonnell, and D. Rathnamma, "Model for Molten Salt Corrosion of Ceramics", in Ceramic Transactions Vol 10: Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, R.E. Tressler & M. McNallan (editors), Am Cer. Soc., Westerville, OH, 1990, pp. 251-75.

22 S. Gordon and B.J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident & Reflected Shocks, and Chapman-Jongnet Detonations", NASA SP-273, US Printing Office, Washington, DC, 1971.

23 M.P. Borom, R.H. Arendt, and N.C. Cook, "Dissolution of Oxides of Y, Al, Mg, and La by Molten Fluorides", Cer. Bull., 60 (11) 1168-74 (1981).

24 P. Le Clerc and I. Peyches, "Polarization of Refractory Oxides Immersed in Molten Glass" (Fr), Verres Refract., 7 (6) 339-45 (1953).

25 Y Grodrin, "Review of the Literature on Electrochemical Phenomena", International Commission on Glass, Paris, 1975.

26 K.J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press, NY, 1967.

27 J.G. Lindsay, W.T. Bakker, and E.W. Dewing, "Chemical Resistance of Refractories to Al and Al-Mg Alloys", J. Am. Cer. Soc., 47 (2) 90-4 (1964).

28 T. Busby, "Hotter Refractories Increase the Risk of Downward Drilling", Glass Ind., 73 (1) 20 & 24 (1992).

29 A.C. Lasaga, "Atomic Treatment of Mineral-Water Surface Reactions", Chp. 2 in Reviews in Mineralogy, Vol 23: Mineral-Water Interface Geochemistry, M.F. Hochella, Jr. and A.F. White (eds), Mineral. Soc. Am., Washington, D.C., 1990, pp. 17-85.

30 C.E. Marshall, The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils, Vol II: Soils in Place, Wiley & Sons, New York, 1977, p.39.

31 P.M. Huang, "Feldspars, Olivines, Pyroxenes, and Amphiboles", Chp. 15 in Minerals in Soil Environments, R.C. Dinauer (mngr ed), Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 1977, pp. 553-602.

32 W.H. Casey and B. Bunker, "Leaching of Mineral and Glass Surfaces During Dissolution", Chp. 10 in Reviews in Mineralogy, Vol. 23: Mineral-Water Interface Geochemistry, M.F. Hochella, Jr. and A.F. White (eds), Mineral. Soc. Am., Washington, D.C., 1990, pp. 397-426.

33 C.A. Borchardt, "Montmorillonite and Other Smectite Minerals", Chp. 9 in Minerals in Soil Environments, R.C. Dinauer (mngr ed), Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 1977, pp 293-330.

34 M. Schnitzer and H. Kodama, "Reactions of Minerals with Soil Humic Substances", Chp. 21 in Minerals in Soil Environments, R. C. Dinauer (mngr ed), Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 1977, pp. 741-70.

35 H.M. Jennings, "Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate", J. Am. Cer. Soc., 69 (8) 614-18 (1986).

36 C.E. Marshall, The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils, Vol I: Soil Materials, Krieger Publishing Company, Huntington, NY, 1975.

37 T.H. Elmer, "Role of Acid Concentration in Leaching of Cordierite and Alkali Borosilicate Glass", J. Am. Cer. Soc., 68 (10) C273-4 (1985).

38 R.G. Burns, Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, Cambridge University Press, 1970, pp 162-7.

39 D.B. Hawkins and R. Roy, "Distribution of Trace Elements between Clays and Zeolites Formed by Hydrothermal Alteration of Synthetic Basalts", Geochim. Cosmochim. Acta, 27 (165) 785-95 (1963).

40 D.J. Shaw, "Charged Interfaces", Chp. 7 in Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3rd Edition, Butterworths, London, 1980, pp. 148-82.

41 G.A. Parks, "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems", Chem. Rev., 65 (2) 177-98 (1965).

42 J.W. Diggle, "Dissolution of Oxide Phases", Chp. 4 in Oxides and Oxide Films, Vol 2, J.W. Diggle (ed), Marcel Dekker, New York, 1973, pp.281-386.

43 E. Bright and D.W. Readey, "Dissolution Kinetics of TiO_2 in HF-HCl Solutions", J. Am. Cer. Soc., 70 (12) 900-6 (1987).

44 E.L. Cussler and J.D.B. Featherstone, "Demineralization of Porous Solids", Science, 213, 28 Aug, 1018-9 (1981).

45 M. Yoshimura, T. Hiuga, and S. Somiya, "Dissolution & Reaction of Yttria-Stabilized Zirconia Single Crystals in Hydrothermal Solutions", J. Am. Cer. Soc., 69 (7) 583-4 (1986).

46 T. Sato, S. Ohtaki, and M. Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air", J. Mater. Sci., 20 (4) 1466-70 (1985).

47 K.R. Janowski and R.C. Rossi, "Mechanical Degradation of MgO by Water Vapor", J. Am. Cer. Soc., 51 (8) 453-5 (1968).

48 W.B. White, "Glass Structure and Glass Durability", in Materials Stability and Environmental Degradation, A. Barkatt, E.D. Verink, Jr., and L.R. Smith (eds), Vol 125 of Materials Research Society Symposium Proceedings, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988, pp. 109-14.

49 J.W. Wald, D.R. Messier, and E.J. DeGuire, "Leaching Behavior of Si-Y-Al-O-N Glasses", Int. J. High Tech. Ceram., 2 (1) 65-72 (1986).

50 R.W. Douglas and T.M.M. El-Shamy, "Reaction of Glass with Aqueous Solutions", J. Am. Cer. Soc., 50 (1) 1-8 (1967).

51 C.M. Jantzen, "Thermodynamic Approach to Glass Corrosion", Chp. 6 in Corrosion of Glass, Ceramics, & Ceramic Superconductors, D.E. Clark & B.K. Zoitos (eds), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1992, pp. 153-217.

52 R.G. Newton and A. Paul, "A New Approach to Predicting the Durability of Glasses from Their Chemical Compositions", Glass Tech., 21 (6) 307-9 (1980).

53 M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Eng Trans by J.A. Franklin, NACE, Houston, TX, 1974.

54 R.M. Garrels and C.L. Christ, Solutions, Minerals, and Equilibria, Harper and Row, NY, 1965.

55 L.L. Hench and D.E. Clark, "Physical Chemistry of Glass Surfaces," J. Noncryst. Solids, 28, 83-105 (1978).

56 G.L. McVay and L.R. Peterson, "Effect of Gamma Radiation on Glass Leaching", J. Am. Cer. Soc., 64 (3) 154-8 (1981).

57 D.K. Hogenson and J.H. Healy, "Mathematical Treatment of Glass Corrosion Data", J. Am. Cer. Soc., 45 (4) 178-81 (1962).

58 S. M. Budd, "The Mechanism of Chemical Reaction between Silicate Glass and Attacking Agents; Part 1. Electrophilic and Nucleophilic Mechanism of Attack", Phys. Chem. Glasses, 2 (4) 111-4 (1961).

59 S. M. Budd and J. Frackiewicz, "The Mechanism of Chemical Reaction between Silicate Glass and Attacking Agents; Part 2. Chemical Equilibria at Glass-Solution Interfaces", Phys Chem. Glasses, 2 (4) 115-8 (1961).

60 C.J. Simmons and J.H. Simmons, "Chemical Durability of Fluoride Glasses: I, Reaction of Fluorozirconate Glasses with Water", J. Am. Cer. Soc., 69 (9) 661-9 (1986).

61 W. F. Thomas, "An Investigation of the Factors Likely to Affect the Strength and Properties of Glass Fibers", Phys. Chem. Glasses, 1 (1) 4-18 (1960).

62 I. Wojnarovits, "Behavior of Glass Fibers in Strong Acidic and Alkaline Media", J. Am. Cer. Soc., 66 (12) 896-8 (1983).

63 O. Kubaschewski and B.E. Hopkins, Oxidation of Metals and Alloys, Butterworths, London, 1962.

64 D.W. Readey, "Gaseous Corrosion of Ceramics", in Ceramic Transactions Vol 10, Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, R.E. Tressler and M. McNallan (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1990, p. 53-80.

65 H. Yokokawa, T. Kawada, and M. Dokiya, "Construction of Chemical Potential Diagrams for Metal-Metal-Nonmetal Systems: Applications to the Decomposition of Double Oxides", J. Am. Cer. Soc., 72 (11) 2104-10 (1989).

66 R.T. Grimley, R.P. Burns, and M.G. Inghram, "Thermodynamics of Vaporization of Cr_2O_3: Dissociation Energies of CrO, CrO_2 and CrO_3", J. Chem. Phys., 34 (2) 664-7 (1961).

67 H.C. Graham and H.H. Davis, "Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr_2O_3", J. Am. Cer. Soc., 54 (2) 89-93 (1971).

68 N.B. Pilling and R.E. Bedworth, "The Oxidation of Metals at High Temperature", J. Inst. Met., 29, 529-91, (1923).

69 P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth, and I.B. Cutler, "Effects of Oxygen Partial Pressure on the Oxidation of Silicon Carbide", J. Am. Cer. Soc., 43 (4) 209-12 (1960).

70 H.J. Engell and K. Hauffe, "Influence of Adsorption Phenomena on Oxidation of Metals at High Temperatures", Metall, 6, 285-91 (1952).

71 I. Langmuir, "Evaporation of Small Spheres", Phys. Rev., 12 (5) 368-70 (1918).

72 R.M. Tichane and G. B. Carrier, "The Microstructure of a Soda-Lime Glass Surface", J. Am. Cer. Soc., 44 (12) 606-10, (1961).

73 H.E. Simpson, "Study of Surface Structure of Glass as Related to Its Durability", J. Am. Cer. Soc., 41 (2) 43-9 (1958).

74 R.M. Tichane, "Initial Stages of the Weathering Process on a Soda-Lime Glass Surface", Glass Technol., 7 (1) 26-9 (1966).

75 A.J. Burggraaf and H.C. van Velzen, "Glasses Resistant to Sodium Vapor at Temperatures to 700°C", J. Am. Cer. Soc., 52 (5) 238-42 (1969).

76 W.D. Johnston and A.J. Chelko, "Reduction of Ions in Glass by Hydrogen", J. Am. Cer. Soc., 53 (6) 295-301 (1970).

77 E.W. Washburn, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material", Proc. Natl. Acad. Sci., 7, 115-6 (1921).

78 R.W. Smithwick and E.L. Fuller, "A Generalized Analysis of Hysteresis in Mercury Porosimetry", Powder Technol., 38, 165-73 (1984).

79 W.C. Conner, Jr., C. Blanco, K. Coyne, J. Neil, S. Mendioroz, and J. Pajares, "Measurement of Morphology of High Surface Area Solids: Inferring Pore Shape Characteristics", in Characterization of Porous Solids, K.K. Unger et al. (eds), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988, pp 273-81.

80 L. Moscou and S. Lub, "Practical Use of Mercury Porosimetry in the Study of Porous Solids", Powder Technol., 29, 45-52 (1981).

81 G.R. Lapidus, A.M. Lane, K.M. Ng, and W.C. Conner, "Interpretation of Mercury Porosimetry Data Using a Pore-Throat Network Model", Chem. Eng. Commun., 38, 33-56 (1985).

82 W.C. Conner and A.M. Lane, "Measurement of the Morphology of High Surface Area Solids: Effect of Network Structure on the Simulation of Porosimetry", J. Catal., 89, 217-25 (1984).

83 J. Van Brakel, S. Modry, and M. Svata, "Mercury Porosimetry: State of the Art", Powder Technol., 29, 1-12 (1981).

84 H.M. Rootare and A.C. Nyce, "The Use of Porosimetry in the Measurement of Pore Size Distribution in Porous Materials", Int. J. Powder Metall., 7 (1) 3-11 (1971).

85 C.S. Smith, "Grains, Phases, and Interpretation of Microstructure", Trans. AIME, 175 (1) 15-51 (1948).

86 J. White, "Magnesia-Based Refractories", Chp. 2 in High Temperature Oxides, Part 1: Magnesia, Lime and Chrome Refractories, A.M. Alper (ed), Vol 5-1 of Refractory Materials: A Series of Monographs, J.L. Margrave (series ed.), Academic Press, New York, 1970, pp. 77-141.

87 A. Carre, F. Roger, and C. Varinot, "Study of Acid/Base Properties of Oxide, Oxide Glass, and Glass-Ceramic Surfaces", J. Colloid and Interface Sci., 154 (1) 174-83 (1992).

88 D.R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGraw-Hill, 1981, 2nd edition.

89 R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.

90 H.A. Bent, The Second Law, Oxford University Press, New York, 1965.

91 M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.J.R. Frurip, R.A. McDonald, and A. N. Syverud, J. Phys & Chem Reference Data, Vol 14, Suppl No. 1, JANAF Thermochemical Tables, 3rd edition, Parts I & II, Am. Chem. Soc. & Am. Inst. Phys., 1985.

92 O. Kubaschewski, E.L. Evans, and C.B. Alcock, Metallurgical Thermodynamics, Pergamon Press, Oxford, 1967.2.93 K.M. Krupka, B.S. Hemingway, R.A. Robie, and D.M. Kerrick, "High Temperature Heat Capacities and Derived Thermodynamic Properties of Anthophyllite, Diopside, Dolomite, Enstatite, Bronzite, Talc, Tremolite, and Wollastonite", Am. Mineral., 70, 261-71 (1985).

93 G. Eriksson, "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. XII. SOLGASMIX, A Computer Program for Calculation of Equilibrium Compositions in Multiphase Systems", Chemica Scripta, 8, 100-3 (1975).

94 W.M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1952.

95 A. Brenner, "The Gibbs-Helmoltz Equation and the EMF of Galvanic Cells, II. Precision of its Application to Concentration Cells", J. Electrochem. Soc., 122 (12) 1609-15 (1975).

96 D.T. Livey and P. Murray, "The Stability of Refractory Materials", in Physicochemical Measurements at High Temperatures, J. O'M. Bockris et al. (eds), Butterworths Scientific Publications, London, 1959, pp. 87-116.

97 K.L. Luthra, "Chemical Interactions in Ceramic and Carbon-Carbon Composites", in Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol 125: Materials Stability and Environmental Degradation, A. Barkatt, E.D. Verink, Jr., L.R. Smith (eds), Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA., 1988, pp 53-60.

98 H.J.T. Ellingham, "Reducibility of Oxides and Sulfides in Metallurgical Processes", J. Soc. Chem. Ind., 63, 125 (1944).

99 F.D. Richardson and J.H.E. Jeffes, "The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0°C to 2400°C; I Oxides", J. Iron and Steel Inst., 160, 261 (1948).

100 L.S. Darken and R.W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill, New York, 1953, pp. 348-9.

101 V.L.K. Lou, T.E. Mitchell, and A.H. Heuer, "Review - Graphical Displays of the Thermodynamics of High-Temperature Gas-Solid Reactions and Their Application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides", J. Am. Cer. Soc., 68 (2) 49-58 (1985).

102 J.M. Quets and W.H. Dresher, "Thermochemistry of the Hot Corrosion of Superalloys", J. Materials, 4 (3) 583-99 (1969).

103 P. Barret (ed) Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems, Elsevier, Amsterdam, 1975.

104 J.H Sharp, G.W. Brindley, and B.N. Narahari Achar, "Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations", J. Am. Cer. Soc., 49 (7) 379-82 (1966).

105 J.R. Frade and M. Cable, "Reexamination of the Basic Theoretical Model for the Kinetics of Solid-State Reactions", J. Am. Cer. Soc., 75 (7) 1949-57 (1992).

106 E.S. Freeman and B. Carroll, "The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate", J. Phys. Chem., 62 (4) 394-7 (1958).

107 J. Sestak, "Errors of Kinetic Data Obtained from Thermogravimetric Curves at Increasing Temperature", Talanta, 13 (4) 567-79 (1966).

108 M. Arnold, G.E. Veress, J. Paulik, and F. Paulik, "The Applicability of the Arrhenius Model in Thermal Analysis", Anal. Chim. Acta., 124 (2) 341-50 (1981).

109 J. Sestak, Thermophysical Properties of Solids, Part D of Thermal Analysis, W.W. Wendlandt (ed.), Vol XII of Comprehensive Analytical Chemistry, G. Svehla, (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1984.

110 J.P. Holman, Heat Transfer, McGraw-Hill, New York, 1963, p.271.

111 Y. Oishi and W.D. Kingery, "Self-diffusion in single Crystal and Polycrystalline Aluminum Oxide", J. Chem. Phys., 33 , 480 (1960).

112 E.W. Sucov, "Diffusion of Oxygen in Vitreous Silica", J. Am. Cer. Soc., 46 (1)14-20 (1963).

113 W.D. Kingery, J. Pappis, M.E. Doty, and D.C. Hill, "Oxygen Ion Mobility in Cubic $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$", J Am. Cer. Soc., 42 (8) 393-8 (1959).

114 A.E. Paladino and W.D. Kingery, "Aluminum Ion Diffusion in Aluminum Oxide", J. Chem. Phys., 37 (5) 957-62 (1962).

115 W.H. Rhodes and R.E. Carter, "Ionic Self-Diffusion in Calcia Stabilized Zirconia", 64th Annual Mtg Abstracts, Am. Cer. Soc. Bull., 41 (4) 283 (1962).

116 R. Lindner and G.D. Parfitt, Diffusion of Radioactive Magnesium in Magnesium Oxide Crystals", J. Chem. Phys., 26, 182 (1957).

117 R. Lindner and A. Akerstrom, "Self-Diffusion and Reaction in Oxide and Spinel Systems", Z. Phys. Che., 6, 162 (1956).

118 R. Lindner, W. Hassenteufel, and Y. Kotera, "Diffusion of Radioactive Lead in Lead Metasilicate Glass", Z. Phys. Chem, 23, 408 (1960).

119 P.G. Shewmon, Diffusion in Solids, J. Williams Book Co., Jenks, OK, 1983.

120 J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, Fair Lawn, NJ, 1956.

只有做了才知道；尽管你自认为知道它，只有尝试了才能肯定。

索福克莱斯(SOPHOCLES)

3 腐蚀分析方法

3.1 概述

多年来腐蚀分析方法一直在变化，最大的变化可能就发生在过去的15年里。这些变化主要是高级计算机化的分析仪器应用引起的。研究者要花许多年的时间来熟悉所得的结果以及如何解释它们。在一些情况下，特殊样品的制备工艺必须完善。尽管可以设想使用以下所描述的各种各样的性能测试方法，但在大多数情况下只需要极少数的方法来获得足够的信息以解决一个具体问题。总体腐蚀历程的确定需要使用几种性能测试方法进行彻底的、细致的研究。尽管很多时候，在获取数据时研究

者因时间和/或资金有限而不得不依赖几种精挑细选的工具。但是必须明确对试样、测试条件、性能测试方法的挑选以及测试结果的解释要给予充分的考虑，尤其是如果数据被用来预测实际应用条件下的寿命。读者可参阅 Wachtman 所著书[1]中关于各种性能测试技术的原理的综述。

3.2 实验室测试与现场测试的比较

通常有两种方法了解腐蚀问题，一种是对某种材料通过实验室内的试验，获得其在一定条件下的腐蚀性能；另一种方法是对挂片的试样进行剖析，以便了解其腐蚀性能。最好的方式是首先进行实验室试验，对特定的环境进行选材，然后进行现场挂片。实验室试验不一定能够得到非常准确的信息，它决定于研究者的计划是否恰当，通常情况下是比较好控制的。研究者必须充分了解陶瓷使用的环境和环境中可能引起腐蚀的成分。例如，仅仅了解烧结陶瓷器皿的熔炉使用燃油加热到 1200℃ 是不够的，必须知道燃油的等级、杂质的成分和含量；此外，氧分压、湿度等参数也是很重要的。一旦了解各种参数后，研究人员就可以制定合适的实验室试验。

必须注意那些在实验室中不能按比例缩放的参数，如液体的黏度、试验时间和温度等。进行室内加速腐蚀试验必须非常仔细，通常是提高温度或者增加腐蚀介质的浓度或者两者都增加。由于加速试验的腐蚀机理可能与真实服役环境的不同（通常是不一样），可能得到错误的结论和不准确的预测，因此实验室试验的机理必须与真实服役环境中的一样。试样尺寸是一个容易按比例缩放的参数，然而也可能引起问题。例如，进行陶瓷在溶液中的腐蚀试验，溶液体积和陶瓷暴露的表面积比（面容比）是非常重要的。研究者也必须明白腐蚀是由动力学和热力学同时控制的。如果试验可以顺利进行，应将引起问题的可能性降到最低限度。

准确判断腐蚀性能的惟一方法就是现场试验。必须选择实际服役条件使用的材料。通常为了缩短时间，搜集试样和分析其在特定环境的实际数据同时进行。为现场试验用而放在真实服役条件下的材料或者试样的大小、数量可以与实验室试样一样小，也可能与工业熔炉一面墙一样大。现场试验的装置越大，选材结果越可靠。大的装置通常由几个实验室试验和小规模的现场试验进行，时间可能长达几年也可能短到几天。

显然应记录诸如温度、时间等数据，但是其他大量的数据也应该记录。然而，在许多情况下，由于这样或那样的原因许多重要数据出现失误。例如，陶瓷服役期间内的氧气分压不确定。某些情况下，使用过程中设备某些部位无法收集数据。此时，相平衡、热力学、动力学的知识有助于弥补由于上述失误而造成的不足，或者至少给出一些提示。

3.3　试样的选择和制备

显然，粉状试样较固体试样有更大的腐蚀表面积，因而腐蚀速度也大得多。人们可能认为这是一种很好的获得快速试验的方法，但是腐蚀溶液的饱和可能引起腐蚀的停止，从而得出错误的结论。陶瓷与腐蚀溶液的面容比(SA/V)非常重要，另一重要因素是腐蚀过程中表面积变化对 SA/V 比的影响。

选择分析试样是对研究人员的另一种挑战，多数情况下选择分析面积来代表整个腐蚀过程。否则必须分析大量试样。大多数现代分析仪器仅需要很小的试样，因此必须谨慎地选择代表样，或者至少选择多个平行样。

制备试样需要非常小心，包括反应产物的表层。选择试样最好比最终样大几倍，然后用金相材料（如环氧树脂）进行封样。大样封住后，小样即可被方便地切割下来。

固体试样准备试验前，应用无腐蚀性的溶剂清洗黏附在试样表面疏松的附着物和任何外来污染物。最好使用超声波进行

清洗，清洗溶液可以很方便地从金相材料供应商处获得。如果试样是用环氧等镶嵌封样，应注意有些清洗剂可能会与镶嵌材料反应。为避免这些问题，最好采用同一厂家的产品。

类似这样制备的试样进行腐蚀试验前，应将表面一薄层研磨掉并清洗。这样，残留物如粉状填充物、材料生产过程中包装介质等被清除掉，不会干扰腐蚀过程。

未进行处理的陶瓷试样，其表面微观结构或者甚至化学成分常常与基体不一样。具有晶粒更小(晶界更多)和孔隙尽可能低的薄表层(仅有几毫米厚)常证实这一点。如果腐蚀试验仅腐蚀这一薄表层，会得到错误的结果。通过研磨试样表层可以解决这个问题。研磨会影响试样最终表面的粗糙度，导致影响 SA/V 比。金刚石金属研磨片要比碳化硅砂纸和碳化硅疏松磨料好，疏松磨料和砂纸上磨料颗粒会残留在被制备试样的孔隙和缝隙中。最终磨料颗粒小于 15μm，因此每道研磨后必须在超声波清洗机中采用合适的清洗剂清洗。

固体试样表面粗糙度常被忽略。粗糙表面不仅增加腐蚀面积，而且可能会给一些分析技术带来问题。例如，粗糙度与产生腐蚀反应层的厚度相当，通过 SIMS 获得剖面深度会产生错误。这种情况下进行表面分析，固体试样表面粗糙度至少应为 10μm。

包含反应产物表层试样的研磨和抛光，不应破坏反应层和使界面模糊。如果试样部分是金属的，抛光应按陶瓷向金属方向进行，以免金属污染陶瓷。如果反应层太薄，可以通过制成锥形部分来增加检测面积。

3.4 测试条件的选择

尽管选择合适试样是主要问题，工业腐蚀工程师选择试验条件是为了模拟真实的服役条件，但选择合适的试验条件更困难。而对于以确定腐蚀机理为目的的科学家来说，选择试验条

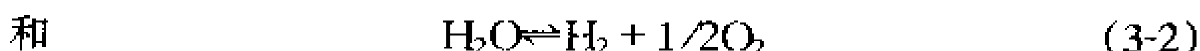
件相对容易。模拟真实的服役条件问题在于缺乏详细的文件数据，主要是由不知道这些数据在陶瓷腐蚀中的重要性、收集数据的花费或者两者皆有等原因造成的。因此，为了实现实验室腐蚀研究，工业环境各相关准确数据是非常必要的。

当进行实验室氧化研究时，希望方便地获得氧分压的范围，使用真空系统不可能得到非常低的分压。因此常采用含氧气的混合气体得到低分压。最重要的混合体系是采用 CO_2+CO 和 H_2O+H_2。氧分压是通过平衡反应获得，如式 3-1、式 3-2 所示：



$$CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2O_2 \tag{3-1}$$

和



$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2O_2 \tag{3-2}$$

氧分压由下列公式给出：

$$p_{O_2} = K_1(p_{CO_2}/p_{CO})^2 \text{ 和 } p_{O_2} = K_2(p_{H_2O}/p_{H_2})^2 \tag{3-3}$$

式中，K_1 和 K_2 为反应平衡常数。混合体系成分分压比值一定，氧分压与体系的总压无关。因此，这些混合气体提供了一种得到一定压力范围的氧气的方法，Macchesney 和 Rosenberg[2]讨论了几种这些混合气体的技术。

在煤气化气氛中的腐蚀研究中，混合气体如 CH_4+H_2 和 H_2S+H_2 与上述讨论的体系同样重要。随着混合气体越来越复杂，升高温度和压力条件下计算得到气体成分的方程数量也增多，可以很方便地使用 SOLGASMIX 程序计算。不同温度条件下气体混合组分都一样的假定是错误的，因为平衡组分取决于平衡常数，而平衡常数又取决于温度。

3.5　性能测试方法

3.5.1　微观结构和相分析

3.5.1.1　目测

最显而易见的分析方法是目测，人眼区分用过和未用过的

陶瓷的差别是非常出色的，诸如颜色、孔隙度和组织的变化可以观察到。如果没有观察到变化，也不能推断无变化发生，更小尺度程度上的检测则是必要的。多次目测可能产生误导，例如一个试样可能表现出结合处颜色的变化，表明化学成分可能发生变化，进一步检测表明颜色变化可能仅仅是由于孔隙度的变化而产生的。染色渗透试验有助于目测，这种方法是将试样浸到诸如碱性亚甲蓝溶液中，然后在立体显微镜下观察。

3.5.1.2 光学显微镜检测

光学显微镜是目测方法的补充。许多人通过检测试样各部位和使用一些非常复杂的仪器，终身致力于陶瓷微观结构的研究。初步观察采用立体显微镜和拍照。一个特殊试样切割成更小的试样或者研磨成细粉用于进一步分析，其形貌很难记住，照相记录解决了这一问题。

当采用透射光观察薄层能够获得大量信息时，陶瓷行业还习惯于采用反射光观察磨光部分。这种趋势主要由许多仪器的出现而引起的，磨光部分必须通过 X 光射线衍射、能谱和/或扫描电子显微镜获得全面的鉴定。使用薄样能够全面的鉴定，惟一的不足是需要一位熟练的显微镜技术人员了解随着试样特性的变化偏振光与非偏振光之间的相互作用。制备薄样比磨光样更令人感到乏味，但随着当今自动设备的使用，制备薄样变得很容易。此外，薄样也不需要像磨光样那样精抛光(细到亚微细粒度)。与反射光不同，采用透射光试样污染不影响对于微观结构的解释。试样厚度大约为 30μm 左右，薄样的主要缺点是必须不大于一个晶体的厚度。随着现代高级陶瓷由亚微细粒度的粉制成，许多产品本身不需要制成薄样观测，在这些情况下，磨光试样必须充分。

可以观察动力学过程是光学显微镜优于电子显微镜的一大特点。定时录像显微镜能用来记录随时间变化的腐蚀过程。显然，室温过程和在水溶性介质中最容易观察。录像显微镜领域

最新的工作是在生物细胞方面的研究,对该领域的有关资料可以参阅 Cherry 的著作[3,4]。

3.5.1.3 X射线衍射

尽管光学显微镜可以用,但是正常情况下相分析是采用X射线衍射(XRD)。通常 XRD 采用粉末试样,然而平面固体也可以。通常试样需要 1～1.5g,但随着试样夹具设计的变化,各种试样的尺寸需作相应调整。粉末陶瓷技术的应用,可测定非常少量的粉末。在多相材料中,次要组分的量大于 1%～2%❶ 才能检测到。一旦知道腐蚀后陶瓷的矿物结构,对比未腐蚀的原始材料,有助于确定腐蚀机理。

尽管能够定量 XRD 结果,其精度取决于试样的准备(晶体方向起到重要作用)、标准使用的质量以及注意减少系统误差和偶然误差。文献中给出几篇公开发表的文章[5～8],有兴趣的读者进行定量 XRD 前可以查询。Brime 的研究[8]非常好,他比较了几种技术。

尽管作者没有提及高温 XRD 用于评价腐蚀,但也没有技术原因说明不能用。主要问题在于高温显微镜区分多相时,高温下峰变宽,各峰彼此之间界限模糊。

3.5.1.4 扫描电镜/能谱

如果需要对腐蚀表面评价而又不想破坏整个试样,扫描电镜/能谱(SEM/EDS)能得到有价值的信息。对大多数陶瓷来说,测试前试样需要镀一层碳或金导电。如果同样试样光学反射光显微镜和 SEM 均要用,首先使用光学显微镜。通常光学显微镜所用试样对 SEM 来说太大了,SEM 所需的镀层可能影响光学观测。

采用反射光学显微镜进行相观察时,EDS 进行化学分析非常有效。虽然 SEM 整个形貌的分辨率达到几十纳米,但 EDS 数据的分辨率通常在一微米级别。EDS 数据是从局部而不是整个

❶ 质量分数,本书凡未经标注的百分数均为质量分数。——译者注。

表面得到，导致EDS数据具有跳跃的特征，而不是整个形貌上观察的结果。尽管SEM能在粗糙表面观察，但是EDS最好在抛光或平整表面上进行。SEM/EDS结合XRD和光学显微镜进行分析是评价腐蚀非常有效的手段。图5-3表明光学、SEM/EDS和XRD莫来石型耐火材料腐蚀的数据与采用EDS进行相鉴别的例子结果一致。

3.5.1.5 透射电镜检测

透射电镜(TEM)可用来评价相界面上晶粒腐蚀效果。尽管TEM是一种非常耗时的方法，所需试样小(几毫米)，是个细微的过程，而且试样常常不具有代表性，但是TEM在腐蚀方面依然非常有用。TEM本身不能观察多孔试样，用于致密程度高的腐蚀试样的观测。

3.5.2 化学分析

3.5.2.1 容量分析

评价腐蚀，腐蚀材料的容量化学分析也是一种广泛使用的方法。大多数情况下，在最重要因素中是次要的。有时还需要进行化学元素痕量分析。当腐蚀是与液体反应而发生的，分析液体的化学成分非常重要。采用这种方法，可以确定是否是整体或者结合相发生了腐蚀。

腐蚀过程产生的气相，正常情况下不进行化学分析。对大规模试验来说分析气相并不是一件容易的事，但采用微观方法的帮助能够完成，如连接气相色谱的热平衡、质谱或者红外吸收谱。

3.5.2.2 表面分析

因为腐蚀是通过与材料表面反应而发生的，采用表面化学进行分析容易确定腐蚀机理。运用这种方法，由于反应物和产物在试样的表面富集，使人们不需要再去评价次要因素和痕量元素。惟一的不足就是表面分析需要昂贵的设备和熟练的技

术。二价铁离子质谱(SIMS)技术最近得到广泛应用,因为它的检出限量达到低于百万分之一级和非常好的立体解释。各种元素的剖面测量,是另一种表面分析方法,它使一些问题变得简单。采用这种方法,可以控制探测深度和评价最重要的元素。Lodding[9]提供了一篇非常出色的关于运用SIMS进行腐蚀玻璃和腐蚀超导体性能研究的综述文章。

3.5.3 物理特性的测定

3.5.3.1 质量和密度

评价反应过程中质量变化,在许多情况下足以确定是否发生腐蚀。然而,质量变化本身不能给出肯定答案。钝化在暴露表面形成保护层,表明腐蚀已经发生但不一定是有害的,因为材料的进一步腐蚀已被保护。

如果有可能,应该在自动热分析仪上采用连续的方式进行质量变化试验,而不要进行试样每次热处理后从熔炉中取出再称重的间隙试验。在间隙试验中,由于取试样可能导致称重不准确。

密度是另一种质量测量方法,不过需要考虑体积的变化。当材料在某一评价温度下经过一延长时间,可能发生多次体积变化,这表明产生额外的致密化或膨胀。额外的致密化尽管不一定是一种腐蚀形式,但在结构稳定性方面会引起严重的问题。材料的膨胀通常表明已经发生腐蚀,膨胀过程中伴随反应发生。再者这些虽然不会导致材料降解,但可能引起结构的不稳定性。

必须非常仔细地对比不同方法得到的密度数据。通常,氦比重计得到的表观密度比水吸收法得到的要小。例如,熔铸α/β氧化铝水吸法的密度为$3.47g/cm^3$,而氦比重计得到的为$3.54g/cm^3$。氦比重计借助本身确定腐蚀试样的密度。

3.5.3.2 孔隙度和表面积

评价腐蚀试样的孔隙度对调查人员来说是一件困难的事

情。大多数情况下，最好的方法就是目测。在试样不同部位测定空洞尺寸变化的分布可能对分析人员来说是非常有意义的帮助。采用现代计算机图像分析系统，人们有能力非常容易地评价孔隙度和孔隙尺寸分布[10]。对于图像分析，应该注意到试样制备技术对结果有极大的影响。

测定未腐蚀试样的孔隙度对确定暴露腐蚀介质中表面积非常重要。在各种方法中两个试样相同，孔隙度用于展示完全不同的腐蚀特性。高孔隙度或大的暴露面积展示出更大的腐蚀性。这些不是真正的腐蚀试验，但用于评价特定类型的成品材料是有用的。不仅孔隙的总体积很重要，孔隙大小分布同样也很重要。

水吸收孔隙试验不够精确，因为水渗透利用的总孔隙不等同气体渗透利用的总孔隙。尽管水吸收是一种很方便的测定孔隙度的方法，但它不能得到孔隙尺寸、孔隙尺寸分布或者孔隙形状，而汞注入能够得到直径在 500～0.003μm 范围内的孔隙尺寸分布。必须注意，由汞注人得到的孔隙尺寸分布不是真实分布，而是技术得到的等效容积。通过假定孔隙是圆柱形，可以通过计算汞注入的总体积得到近似表面积。汞注人使用过的试样不能再用于腐蚀试验，因为试验后还有一些汞残留在试样中。采用气体进行试验，测量气体吸收的方法可能更合适，渗透性试验能更好地评价气体通过材料的过程。例如渗透性试验不像孔隙试验那样容易进行，主要问题是渗透性试验需要封住试样边沿，防止气体泄漏。

直接采用气体吸收测定或汞注入间接测定的表面积可能与腐蚀溶液中采用的表面积不一致，因为腐蚀溶液湿的性质与气体或汞的吸收区别很大。因而采用这些技术得到的数据时应非常小心。

3.5.3.3 力学性能的测定

弹性模量(MOR)可能是最广泛使用的力学性能测定方法。

人们总认为腐蚀会降低材料的强度，事实并非如此，一些腐蚀反应会增加材料的强度。如果 MOR 试验是在室温中进行的尤其如此，例如高温反应形成的液态物质当降温到室温时会紧密地覆盖在材料表面。常采用的解决方法是先将试样浸泡在熔盐中，然后再进行 MOR 试验，可以评价高温强度和腐蚀对强度的影响。长期蠕变试验或者载荷试验下的形变能够得到抗机械形变能力变化影响的信息。腐蚀对力学性能的影响详细讨论见第 7 章。

3.6　数据处理

文献中以多种形式报道了腐蚀数据，需要花费大量时间对这些数据在同一基础上进行处理，否则不同研究工作之间的比较将会变得非常困难。虽然在核废料玻璃过滤领域，数据报道标准化已经尽了最大的努力，但是对于整个陶瓷腐蚀领域来说还需要进一步努力。一些组织如 ASTM 做了大量工作，有助于提供标准的试验程序、标准的数据报道方法。这些将在第 4 章中作简单介绍。

参　考　文　献

1　J.B. Wachtman, Characterization of Materials, Butterworth-Heinemann, Boston, 1993.

2　J.B. Macchesney and P.E. Rosenberg, "The Methods of Phase Equilibria Determination and Their Associated Problems", Chp. 3 in Phase Diagrams: Materials Science and Technology, A.M. Alper (ed), Vol. 6-1 of Refractory Materials, J.L. Margrave (ed), Academic Press, New York, 1970, pp. 113-65.

3　G. Eriksson, "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. XII. SOLGASMIX, A Computer Program for Calculation of Equilibrium Compositions in Multiphase Systems", Chemica Scripta, 8, 100-3 (1975).

4　R.J. Cherry (ed), New Techniques of Optical Microscopy and Microspectroscopy, one vol in Topics in Molecular and Structural Biology, S. Neidle and W. Fuller (series eds), CRC Press, Boca Raton, FL., 1991.

5 L. Alexander and H.P. Klug, "Basic Aspects of X-ray Absorption", Anal. Chem., 20, 886-9 (1948).

6 F.H. Chung, "Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures: 1. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis", J. Appl. Cryst., 7, 519-25 (1974).

7 M.J. Dickson, "The Significance of Texture Parameters in Phase Analysis by X-ray Diffraction", J. Appl. Cryst., 2, 176-80 (1969).

8 C. Brime, "The Accuracy of X-ray Diffraction Methods for Determining Mineral Mixtures", Mineral. Mag., 49 (9) 531-8 (1985).

9 A. Lodding, "Characterization of Corroded Ceramics by SIMS", Chp. 4 in Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors, D.E. Clark and B.K. Zoitos (eds), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1992, pp. 103-21.

10 H.E. Exner and H.P. Hougardy (eds), Quantitative Image Analysis of Microstructures, DGM Informationsgesellschaft mbH., Germany, 1988, pp. 235.

当你能量化你所说的并能以数字表示，你就了解了这一事物；但是当你不能量化它，不能以数字表示时，你的知识就很贫乏，不令人满意。

洛德·凯尔文(LORD KELVIN)

4 腐蚀检测方法

4.1 概述

在 Andrew Carnegie 和宾夕法尼亚铁路主任化学家 Charles Dudley 的共同努力下，美国材料试验协会(ASTM)于 1898 年成立。他们都认为有必要为他们在实验中出现的测试结果的无法解释的差异性寻找答案。他们最初把精力放在增进卖方和买方对他们产品质量的了解。尽管 ASTM 和其他的机构在摈除实验中测试结果的无法解释的差异性方面取得了巨大的进步，但是新材料和新用途的出现，接连不断地向腐蚀工程师提出新的、激动人心的挑战。然而，在世界材料市场如果要有诚实竞争的话，这些挑战就必须克服。

许多人都倾向于只做一次实验而且相信实验结果。这可能

是在特种条件下评估一种特殊材料的使用的时候最忌讳的方法。一项测试结果通常具有一定程度的变化，而且变化可能更大。测试工程师理应知道或决定测试方法的变化。所有的ASTM标准现在都包含有一项精度和偏差的声明，以此来帮助测试工程师决定如何使自己的测试适应由标准委员会形成的测试方法中的整体不精确性。在形成ASTM标准中，做耐久性测试(ASTM标准E-1169)来决定变化的主要因素。任何实验室测试都应做这一测试以便降低错误的主要来源。耐久性测试这一做法是用来决定一个方法中的主要变化源，然后把这种变化量降低到可接受的范围。

ASTM发展了许多测试标准来评估各种陶瓷材料的抗腐蚀性。这些各种各样的标准列举在表4-1和表4-2，并能在ASTM标准年鉴2.05、4.01、4.02、4.05、15.01和15.02卷中找到。下面给出上述测试的简短概述。ASTM规定一些方法作为标准测试方法，其他的作为标准操作。两者之间的区别在其定义中得到了最好的阐释。ASTM定义测试方法为：就能够产生一个测试结果的一种材料、产品、系统或服务的一种或多种质量、特点或性能的辨识、测量及评估的具有决定性的方法。操作作为一种具有决定性的方法是用来执行一种或多种具体的不产生一种测试结果的操作或功用[1]。标准操作为用户就一项具体任务的执行提供了可接受的方法。测试方法为用户就基本性能的测定(例如密度、黏度等)提供了可接受的方法。

表4-1　与陶瓷腐蚀有关的ASTM试验方法

ASTM标准号	卷号期号	名　　称
C-151	4.01	波特兰水泥的高压釜膨胀试验
C-157	4.01	水凝水泥砂浆和混凝土固化收缩率
C-225	15.02	玻璃容器耐化学侵蚀性能
C-267	4.05	灰泥、薄胶泥和整体表面的耐化学腐蚀性能

续表 4-1

ASTM 标准号	卷号期号	名　　称
C-282	2.05	搪瓷的耐酸性能
C-283	2.05	搪瓷用具对沸酸的耐蚀性
C-288	15.01	在一氧化碳气氛下耐火材料的分解
C-370	15.02	烧制白色陶器产品的遇湿膨胀
C-413	4.05	耐化学性的灰泥、薄胶泥及整体表面的吸收
C-452	4.01	裸露于硫酸盐的波特兰水泥灰泥的潜在膨胀
C-456	15.01	碱性砖对水合作用的抗蚀性
C-492	15.01	粒状板结耐火材料白云石的水合作用
C-544	15.01	菱镁矿粒或方镁矿粒的水合作用
C-556	15.02	釉面装饰对清洁剂腐蚀的抗蚀性
C-577	15.01	耐火材料的渗透性
C-614	2.05	瓷釉对强碱腐蚀的抗蚀性
C-620	15.01	含沥青碱性耐火砖的抗水合作用
C-621	15.01	耐火砖对熔融玻璃的等温抗蚀性
C-622	15.01	使用盆状电炉测试耐火砖对熔融玻璃的抗蚀性
C-650	15.02	陶瓷瓦对化学物质的抗蚀性
C-675	15.02	可回收玻璃饮料容器的陶瓷装饰对强碱的抗蚀性
C-676	15.02	玻璃餐具的陶瓷装饰对清洁剂的抗蚀性
C-724	15.02	建筑型玻璃的陶瓷装饰对酸的抗蚀性
C-735	15.02	可回收啤酒和饮料玻璃容器的陶瓷装饰对酸的抗蚀性
C-738	15.02	从上釉的陶瓷表面提取铅和镉
C-777	15.02	玻璃上的陶瓷装饰对硫化物的抗蚀性
C-872	2.05	从瓷釉表面释放出的铅和镉
C-895	15.02	从釉面陶瓷瓦提取铅和镉

续表 4-1

ASTM 标准号	卷号期号	名 称
C-927	15.02	从外表装饰玻璃陶瓷釉的大玻璃杯的边缘地区提取铅和镉
C-1012	4.01	暴露于硫酸盐溶液的水凝水泥砂浆的伸长率变化
C-1034	15.02	从釉面陶瓷炊具提取铅和镉
C-1203	15.02	定量测定陶瓷玻璃釉抗碱性

表 4-2 与腐蚀有关的 ASTM 规范

ASTM 标准号	卷号期号	名 称
C-454	15.01	由强碱引起的碳耐火材料的分解
C-768	15.01	高温滴矿渣测试耐火砖
C-863	15.01	玻璃上的陶瓷装饰对硫化物的抗蚀性
C-874	15.01	耐火材料的旋转矿渣测试
C-987	15.01	玻璃炉上层结构耐火砖对强碱蒸气的抗蚀性
G-7	14.02	非金属材料的大气环境裸露测试
G-90	14.02	使用自然光线聚光实现对非金属材料进行加速户外大气腐蚀

材料特性中心是另外一种形成标准测试方法的机构[2]。其中的几种测试被广泛地利用来研究核废玻璃的沥取。MCC-1 测试是关于测试单块玻璃样品在去离子水或模拟地下水温分别为 40℃、70℃和 90℃,时间为 28 天的耐受力。此测试的不足之处是未使用标准玻璃,因此消除了对偏压的纠正。然而,它需要报告规范到玻璃样品沥取元素的级分的质量损失,以便能在两种玻璃之间作一比较。相反 MCC-3 测试是评估一搅拌好的压碎

玻璃样品使沥取率达到最大。测试的温度延伸到 110℃、150℃ 和 190℃。还是不使用标准玻璃。

4.2　ASTM 标准

ASTM 标准包括以下内容：

(1) 波特兰水泥的高压釜膨胀试验，C-151。在高压釜中，2MPa、23℃ 水蒸气气氛中波特兰水泥试样放置 3h。该项试验用于评价水合 CaO、水合 MgO 或者两者的水合物引起的延迟伸长率的趋势，给出线性伸长率变化百分比。

(2) 水凝水泥砂浆和混凝土固化收缩率，C-157。根据试样大小，固化水泥或者混凝土试样在温度为 23℃、饱和的石灰水中浸泡 15min 或 30min。试样再在 23℃、相对湿度 50% 的环境中干燥，测定 4 天、7 天、14 天、28 天和 8 周、16 周、32 周、64 周收缩率，并记录结果。

(3) 玻璃容器耐化学侵蚀性能，C-225。本标准试验方法包括：在 121℃ 温度下，稀硫酸(代表 pH 小于 5.0 的产物)或者蒸馏水(代表 pH 大于 5.0 的产物)对玻璃瓶的侵蚀，以及纯水对玻璃粉(溶解度太小，常规方法无法测量)的侵蚀。

(4) 灰泥、薄胶泥和整体表面的耐化学腐蚀性能，C-267。这一方法测试在模拟应用环境下对树脂、硅石、硅酸盐、硫磺和水压材料、水泥及整体表面的耐蚀性能。样品在重量、外表或测试媒介及抗压强度方面的任何变化都要做记录。

(5) 搪瓷的耐酸性能，C-282。这一方法用来测试炉子、冰箱、桌子表面、水槽、洗衣用具等的搪瓷涂料在 26℃ 温度、10% 的柠檬酸下的耐酸性。三五滴酸溶液滴在直径约 50mm 的平面上。15min 后把样品清洁干净，对样品在外表和易净化性方面的变化进行评估。

(6) 搪瓷用具对沸酸的耐蚀性，C-283。测试样品为底面直径 82mm 的玻璃试管，内装 6g 柠檬酸与 94g 蒸馏水兑成的

150mL 溶液。测试管放在一个热板上，允许溶液沸腾两个半小时。测试结果表现为质量上的变化。

(7) 在一氧化碳气氛下耐火材料的分解，C-288。如果在应用条件下，一氧化碳的含量通常比预期的高，就可以使用这个方法来获得几种耐火产品相对抗一氧化碳引起的分解性。样品在氮气中加热到 500℃ 测试温度后，置于 95% 的一氧化碳大气中多次足以使测试样品的一半产生彻底的分解。

(8) 烧制白色陶器产品的遇湿膨胀，C-370。测试未上釉的棒状样品在温度、压力升高由水蒸气引起的对尺寸变化的反应。5 个样品放在蒸气压为 1MPa 的高压釜中 5h，随后记录由潮湿侵袭引起的线膨胀的变化量。

(9) 耐化学性的灰泥、薄胶泥及整体表面的吸收，C-413。测试硅石和硅酸盐样品及其他的材料在沸腾二甲苯中 2h 后的吸收情况。记录吸收的百分数。

(10) 裸露于硫酸盐的波特兰水泥灰泥的潜在膨胀，C-452。波特兰水泥样品与石膏相混，浸泡在 23℃ 的水中，持续 14 天或 14 天以上，记录线膨胀的变化。

(11) 由强碱引起的碳耐火材料的分解，C-454。用中间有洞、样似坩埚的碳立方体为样品来测试其对溶化的碳酸钾在接近 1000℃ 的高温下、作用长达 5h 的抗蚀性。这一标准实验的结果呈现为可观察的断裂程度，其过程中的各个变量被许多人用来研究耐火材料对熔化的金属和熔化的玻璃的抗蚀性。

(12) 碱性砖对水合作用的抗蚀性，C-456。从碱性砖内部切下一英寸的立方体放在装有水的高压釜中，水量足以维持压力为 552kPa，温度为 162℃ 的测试持续 5h。以连续的 5h 为一阶段，进行反复测试，测试时间最多为 30h，直到样品分裂。测试结果呈现为可观察的水合作用和断裂。

(13) 粒状板结耐火材料白云石的水合作用，C-429。把 100g 白云石干粉样品，粗糙度大于 425μm，放人温度为 71℃、湿

度为85%的蒸汽加湿橱内作连续24h的测试。然后在110℃下干燥30min,从而得出通过425μm筛分的材料的数目。

（14）菱镁矿粒或方镁矿粒的水合作用,C-544。从精心裁取的、介于425μm和3.35mm之间的材料上选取100g样品置于162℃,552kPa的高压釜中测试。5h后从高压釜中取出称重,并在110℃下干燥。通过比较彻底干燥后的质量与任一粗糙度大于300μm的材料的质量的差异来计算水合作用的百分值。

（15）釉面装饰对清洁剂腐蚀的抗蚀性，C-556。将样品浸入95°C的碳酸钠和水溶液中测试釉面装饰餐具的抗蚀性。分别过2h、4h、6h后取出,用棉布擦擦。记录肉眼观察到的每次擦掉的材料的程度。

（16）耐火材料的渗透性，C-577。尽管不是腐蚀测试,C-577对于决定各种气体通过一种材料的难易度具有重要性。这种测试方法是为测定空气或氮气在室温下通过$2in^3$(3.28×10^{-5} m^3)材料的单向流动率而设计的。

（17）瓷釉对强碱腐蚀的抗蚀性,C-614。测试洗衣机、洗碗机、干燥机等表面涂层对260g四钠焦磷酸溶解于4.94L蒸馏水形成的溶液的抗蚀性。在96℃下裸露6h,测量质量的损失。

（18）含沥青碱性耐火砖的抗水合作用,C-620。取整块含沥青的砖数块放入蒸汽加湿橱内,在温度50℃、湿度98%下测试3h。测试以连续3h为一阶段进行重复,直到产生肉眼可以观察到的结果。这些结果表现为肉眼看到的水合作用和分裂。

（19）耐火砖对熔融玻璃的等温抗蚀性,C-621。本方法比较各种耐火砖在静止、等温条件下对熔融玻璃的抗蚀性。把大约1/2in(0.0127m)宽、2in(0.0508m)长的样品砖浸入熔融玻璃中,然后加热至模拟实际应用条件下的温度。测试的时间要持续到玻璃切线达到原样品厚度的20%～60%。测试结束后,样品纵向切成两半,测量在玻璃线处以及玻璃线和测试前样品底部的中间宽度或直径。

(20) 使用盆状电炉测试耐火砖对熔融玻璃的抗蚀性，C-622。这一标准实验决定在测试砖做成的、含有梯度加热的电炉中熔融玻璃对耐火砖的腐蚀性。由于梯度加热的冷却效应，测试时间为96h。鉴于测试中玻璃不更换，溶解物可能改变测试的结果。玻璃切线的深度由样品的跨度决定，腐蚀体积由填入腐蚀表面所用的锆石砂的体积决定。

(21) 陶瓷瓦对化学物质的抗蚀性，C-650。这一方法是用来测试普通、釉面和素烧的、不可渗透的、$4\frac{1}{4}$in×$4\frac{1}{4}$in(0.11m×0.11m)陶瓷瓦对任何可能的化学物质侵蚀的抵抗性。只要符合所构想的使用条件，测试条件可以是任何时间和温度的组合。建议暴露在24℃的盐酸或氢氧化钾下24h。结果要说明是否产生可视性影响以及明显的颜色差异。

(22) 可回收玻璃饮料容器的陶瓷装饰对强碱的抗蚀性，C-675。从容器和作检测标识的代表性容器上取两环状部分，放入88℃的氢氧化钠、三钠磷酸盐测试溶液，连续2h放水。结果要标明标识样品造成90%破坏所需时间。这一方法改换形式，即在60℃的氢氧化钠、三钠磷酸盐和蒸馏水的混合溶液中24h可得出标识样品厚度的损失。

(23) 玻璃餐具的陶瓷装饰对清洁剂的抗蚀性，C-676。在这一标准测试中，带有陶瓷装饰的玻璃餐具被浸入到60℃焦磷酸钠和蒸馏水的溶液中持续2h。然后用布在流动的水下擦拭样品，晾干，测评光泽损失的程度，直到装饰物彻底消失。

(24) 建筑型玻璃的陶瓷装饰对酸的抗蚀性，C-724。把柠檬酸溶液倒在建筑玻璃的陶瓷装饰上，在20℃下保持15min，清洗后观察其腐蚀程度。

(25) 可回收啤酒和饮料玻璃容器的陶瓷装饰对酸的抗蚀性，C-735。把代表性容器浸入盐酸溶液，使一半陶瓷装饰在25℃的溶液中浸泡20min。结果显示为肉眼可观察到的腐蚀程度。

(26) 从上釉的陶瓷表面提取铅和镉,C-738。这一标准方法通过原子吸收,在量上决定从24h浸泡在20～24℃乙酸溶液中的上釉的陶瓷表面可提取铅和镉的数目。

(27) 高温滴矿渣测试耐火砖,C-768。把测试样品固定在加热炉内壁上,使上表面倾斜30°。矿渣竿通过炉壁上的孔伸入到加热炉内,确保当矿渣融化时它将滴落到2in(0.0508m)下的耐火砖测试样品的表面。源源不断地供给矿渣保证其持续融化、滴落在样品上。测试温度大约1600℃,持续时间为2～7h。表面腐蚀的体积可以通过测量填补空洞所需的砂的量来决定。矿渣侵入耐火砖的深度可以通过切开样品来判断。

(28) 玻璃上的陶瓷装饰对硫化物的抗蚀性,C-777。把陶瓷装饰玻璃器皿浸入乙酸、硫化钠和蒸馏水的溶液中,在室温下保持15min,使只有一半的陶瓷装饰被测试溶液覆盖。测试结果显示出陶瓷装饰可视性损坏。

(29) 测评金刚砂耐火砖在温度升高时的抗氧化作用,C-863。在蒸气环境中,取800℃、900℃、1000℃、1100℃和1200℃中任意3个温度测评一块9in(0.23m)直边砖的1/4体积的变化。测试时间为500h。除了注意3个样品的平均体积变化外,任何质量、密度、或线性变化也要留意。

(30) 从瓷釉表面释放出的铅和镉,C-872。从产品分离物截取样品或在生产条件下在金属坯料上准备样品,暴露在20～24℃、4%的乙酸中24h。置26cm^{2}的样品于一测试盒中,类似用在C-283中的盒子,每6.45cm^{2}的裸露表面覆盖40mL的溶液。释放到溶液中的铅和镉通过原子吸收分光光度法决定。

(31) 耐火材料的旋转矿渣测试,C-874。这一标准操作测评耐火材料对流动矿渣的抗蚀性。用测试样品作旋转炉衬,朝着炉子轴向地倾斜3°。矿渣的用量、温度及测试时间依据测试的耐火材料而定。测试结果表示为腐蚀面积的百分数。

(32) 从釉面陶瓷瓦提取铅和镉,C-895。这一标准方法通过

原子吸收，测定 24h 浸泡在 20～24℃ 的 4% 乙酸溶液中，釉面陶瓷瓦分离出的铅和镉的数目。

(33) 从外表装饰玻璃陶瓷釉的大玻璃杯的边缘地区提取铅和镉，C-927。这一标准方法通过原子吸收，测定 24h 浸泡在20～24℃的 4%乙酸溶液中从大玻璃杯的边缘地区分离出的铅和镉的数目。

(34) 玻璃炉上层结构耐火砖对强碱蒸气的抗蚀性，C-987。这一标准操作通过把 55mm(宽)×20mm(厚)的样品放在装有熔化试剂，如纯碱，温度为 1370°C 的坩埚上测评耐火砖的抗强碱性。在测试温度下持续 24h 为宜，当然在模拟应用条件下，其他时间均可。测试结果显示为可视性腐蚀程度。

(35) 暴露于硫酸盐溶液的水凝水泥砂浆的伸长率变化，C-1012。把样品置于 Na_2SO_4 或 $MgSO_4$ 与水(50g/L)的溶液中，温度 23℃，时间最初定为 1～15 周，如有必要时间可延长。记录线性扩张的百分比。

(36) 从釉面陶瓷炊具提取铅和镉，C-1034。这一标准测试方法通过原子吸收法测定釉面陶瓷炊具浸没在沸腾的 4% 的乙酸溶液 2h 分离出的铅和镉的数目。

(37) 定量测定陶瓷玻璃釉抗碱性，C-1203。通过把样品浸入 10% 强碱溶液，在近似沸点(95℃)下持续 2h 来决定陶瓷玻璃釉装饰的玻璃样品的化学溶解。溶解是由计算装饰样品和无装饰样品在重量损失方面的差异决定，规范了由于装饰遮盖地区和未遮盖面积的差异。

(38) 非金属材料的大气环境裸露测试，G-7。这一标准操作测评气候条件对任意非金属材料的影响。把样品以各种对于水平线的角度裸露而且一般都面向赤道。建议记录温度、湿度、太阳辐射、潮湿的时间以及杂质的出现情况。

(39) 使用自然光线聚光实现对非金属材料进行加速户外大气腐蚀，G-90。这一标准操作描述在干燥的情况下使用百亿赫兹仪器把太阳光聚集到样品上。程序上的一个变动是允许在有

一定时间间隔下,在样品上洒纯水。

4.3　非标准检测

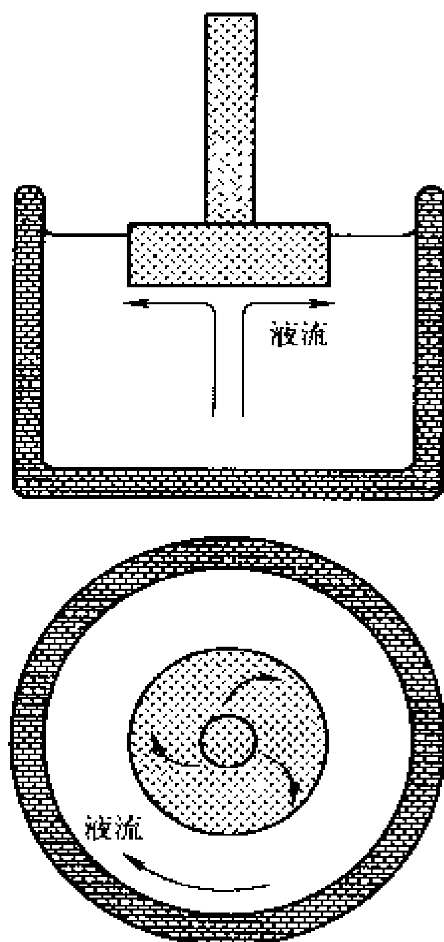


图 4-1　旋转盘装置

许多个人实验室使用类似ASTM标准程序的测试手段,然而它们都被调整过以适应自己的特殊需要或性能。即使在特定条件下因一特定的材料而发展了一种特殊的ASTM测试,这并不暗示着其他的材料不能用同样的方式测试。例如,测试熔融玻璃对耐火砖腐蚀的C-621同样能用来测试其他各种液体对非耐火砖的腐蚀。一些玻璃工艺学家对这一测试方法做了改动,即旋转耐火砖样品来模拟强对流情况。这一测试的真正问题是人们通常并非准确知道沿着样品玻璃速度的分布情况从而推断工业炉的实验室结果。对于测评溶解强对流,旋转盘测试是一个比较准确的方法,如图 4-1 所示。在这一装置中,横穿底盘表面的扩散边界层无论在任何实验温度和旋转速度下都有一个恒定的值。因此固体盘的溶解是恒定的,这种情况是不会在指形试验中出现(另见第 2 章,2.2.1.1 部分关于熔融玻璃腐蚀)。使用的任何测试必须先进行强度测试来决定重要的变量。

既然通常都存在密度和孔隙度的变化,测试陶瓷腐蚀并保持所有的样品一样是几乎不可能的。因此重要的是在一套特殊的条件下测试一个以上的样品,平均测试结果或把测试结果规范为恒定的孔隙度。

参 考 文 献

1 Form and Style for ASTM Standards, 7th Edition, ASTM, Philadelphia, March 1986.

2 J.E. Mendel (compiler), Nuclear Waste Materials Handbook-Waste Form Test Methods, Materials Characterization Center, Pacific Northwest Laboratories, Richland, WA, U.S. DOE Report DOE/TIC-11400 (1981).

神秘感是我们所体验过的最美好的事情，它是所有艺术和科学的源泉。

爱因斯坦(ALBERT EINSTEIN)

5 几种晶体材料的腐蚀

5.1 液态腐蚀

5.1.1 玻璃腐蚀

在氧化物的间接腐蚀中，界面形成的晶体相的玻璃化取决于玻璃的成分和温度。一些熔融硅酸盐形成的各种界面相列在表5-1中。体系是否强制转化，或者体系不转化而是在形成晶体界面相中起重要作用？Sandhage和Yurek[1]在强制转化的影响方面取得了出色的研究成果。在他们关于Al_2O_3-Cr_2O_3晶体溶液材料在1550℃熔融CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2中间接分解的研究工作中，报道尖晶石反应层的厚度随着转速的增加而减薄，但在一定转速下与试验时间无关。相对于非强制性转化，在1200r/min转速下，反应层为微米级(30～300μm)。试验结束后，研究

者须仔细分辨出现的晶体相，不要将冷却过程中的沉淀相与试验过程中的相混淆。读者若对某一特定体系感兴趣，可以查阅表 5-1 中所列原始文献确定具体试验条件。下面内容对研究过的一些重要体系进行介绍，但不做更详细的全面解释。

表 5-1 熔融液体腐蚀引起的界面反应产物

氧化物	液体①	界面①	参考文献(第 5 章)
Al_2O_3	CAS	CA_2 和 CA_6	[2]
Al_2O_3	煤 渣	混合尖晶石型	[3]
Al_2O_3	CMAS	$MgAl_2O_4$	[4,5]
Al_2O_3	S	A_3S_2	[6]
Al_2O_3-Cr_2O_3	CMAS	混合尖晶石型	[1,5]
Al_2O_3-Cr_2O_3	煤 渣	混合尖晶石型	[3]
AZS	煤 渣	CA_6 和 C_2AS	[3]
AZS	NCS	NAS_2 和 Z	[6]
AZS	KPS	NAS_2 和 Z	[7]
CaO	CAS	C_2S 和 C_3S	[8]
CaO	CFS	C_2S 和 C_3S	[8]
尖晶石型-Cr_2O_3	煤 渣	混合尖晶石型	[3]
熔融 SiO_2	CAS	方英石	[9]
MgO	CAS	C_2MS_2 和 M	[9]
MgO	CFS	MF 溶液	[10]
$MgAl_2O_4$	CAS	C_2AS or CAS_2	[9]
AlSiO	NCS	NAS_2 和 A	[6]
$Y_3Al_5O_{22}$	CAS	C_2AS	[9]
$ZrSiO_4$	KPS	KZS_3 和 Z	[11]

① $A = Al_2O_3$, $C = CaO$, $F = FeO$, $K = K_2O$, $M = MgO$, $N = Na_2O$, $P = PbO$, $S = SiO_2$, $Z = ZrO_2$。

5.1.1.1 含氧化铝的材料

多组分材料的腐蚀通过最不耐蚀的途径进行，因此，那些最

不耐蚀的成分首先被腐蚀。这是一种选择性腐蚀，可能是直接的也或是间接的腐蚀过程。熔铸的 Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2(AZS)耐火材料是选择性直接腐蚀的典型例子。这类特殊材料是通过氧化物熔融、模具浇铸制造，然后在控制条件下结晶，最终的微观结构包括：原先的 ZrO_2、Al_2O_3 以及 ZrO_2 包围的 Al_2O_3 和包围所有其他相的玻璃相(图 5-1)。玻璃相(大约占体积的 15%)对这类材料而言是必须的，它可为 ZrO 冷却过程和随后使用过程中多晶型的转化提供衬垫。在苏打-石灰硅酸盐玻璃熔炉中，这类材料广泛用作炉膛壁材料。腐蚀过程主要是钠离子从玻璃本体向耐火材料中玻璃相扩散。当钠离子添加到玻璃中，玻璃黏度降低，对耐火材料来说腐蚀性增加。随后的腐蚀过程是 Al_2O_3 的溶解和最后 ZrO_2 的部分溶解。在固定条件下，形成了镶嵌在高黏度的富含 Al_2O_3 玻璃中的 ZrO_2 界面(图 5-2)。如果钠离子向玻璃相扩散充分，则玻璃相中含有足够的钠离子以致冷却过程中有

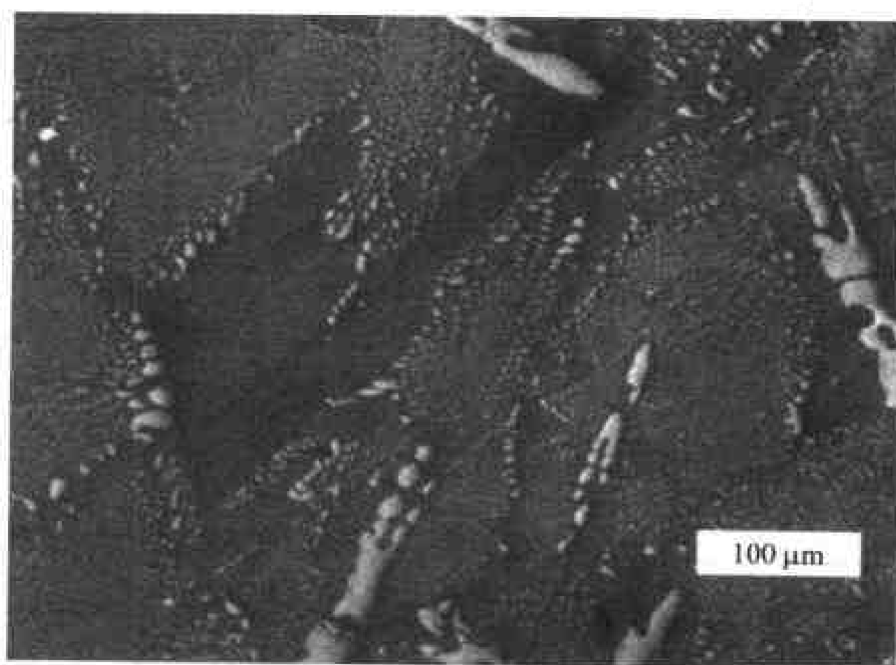


图 5-1 未使用过的熔铸 Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2(AZS)耐火材料微观结构

反射间接亮度(放大 200 倍)，最亮的部分是 ZrO_2，稍暗部分是 Al_2O_3，再暗一点的部分是硅酸盐玻璃，最暗的点是孔隙

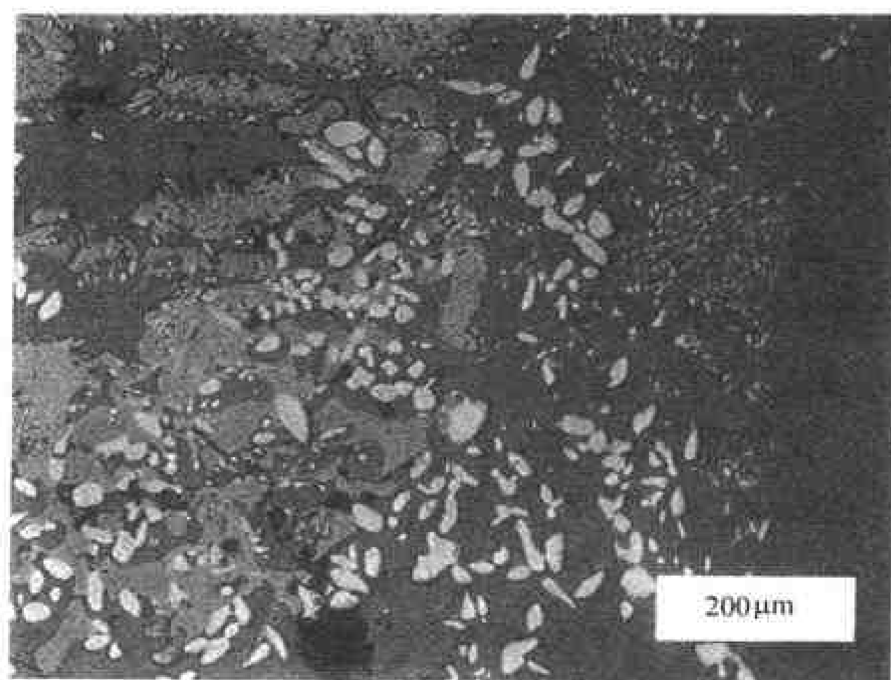


图 5-2 图 5-1 中的耐火材料与玻璃界面在 1450℃被苏打石灰硅酸盐玻璃腐蚀 7 天后 ZrO 的界面
反射光(Courtesy of Corning, Inc.)

霞石($Na_2Al_2Si_2O_8$)沉淀,或者如果温度合适,可能在缝隙中形成霞石。霞石出现已被多个研究者报道[6,12,13]。然而在实际使用情况下,玻璃体的对流侵蚀界面,允许腐蚀连续进行,直至耐火材料消耗完。这类腐蚀在任何多组分材料中都可能发生,主要是腐蚀液体向包含各种耐蚀性能相的材料中的扩散。

Hilger 等[7]报道了 1200℃时 AZS 耐火材料被钾-铅-硅酸盐玻璃的腐蚀,过程与上述讨论的非常相似。在这种情况下,钾离子扩散进入耐火材料的玻璃相,溶解耐火材料中的 Al_2O_3,形成成分类似于白榴石($K_2Al_2Si_4O_{12}$)的玻璃相。事实上,在使用过的砖中发现了白榴石,有趣的是铅很少扩散进入耐火材料。

对于这些含 ZrO_2 的耐火材料,应该注意到 ZrO_2 在苏打-石灰硅酸盐和钾-铅-硅酸盐玻璃中非常难溶。因此,AZS 耐火材料在这些玻璃中的腐蚀与 ZrO_2-SiO_2(莫来石等)耐火材料的非常相似。主要区别在于 AZS 材料中形成不溶的 ZrO_2 界面层的骨

架。铅对降低腐蚀性玻璃的黏度起主要作用，随着铅含量的增加，产生更严重的腐蚀[11]。

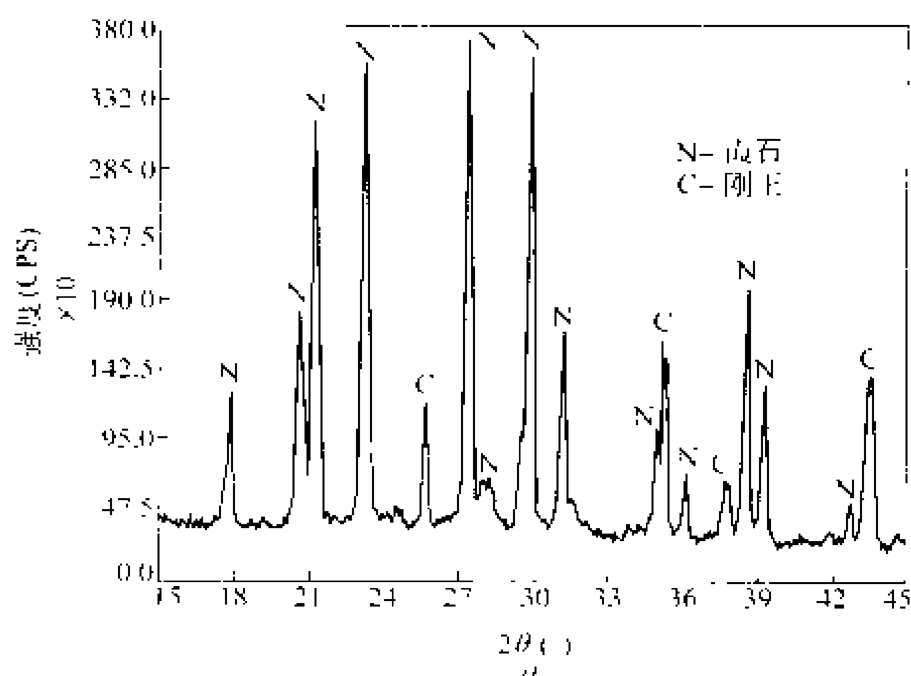
Lakatos 和 Simmingskold[14]研究各种玻璃组分对两种陶土腐蚀的影响，一种含 21% 氧化铝，另一种含 37% 氧化铝。硅酸盐玻璃含 K_2O、Na_2O、CaO 以及微量的 PbO。他们发现 PbO 对腐蚀没有明显的影响，Na_2O 的腐蚀性是 K_2O 的 2～3 倍，CaO 是二次方的作用。由于他们的试验是在 1400℃ 温度下进行的，很显然玻璃的黏度变化相当大。他们推断腐蚀总变化的 95%～96% 是由于黏度的变化所引起的，特殊化学组分的影响占很小部分。

Lakatos 和 Simmingskold[15]后来发现在相同黏度的试验中，氧化铝的腐蚀取决于玻璃中石灰和氧化镁的含量，而二氧化硅的腐蚀取决于碱的含量。

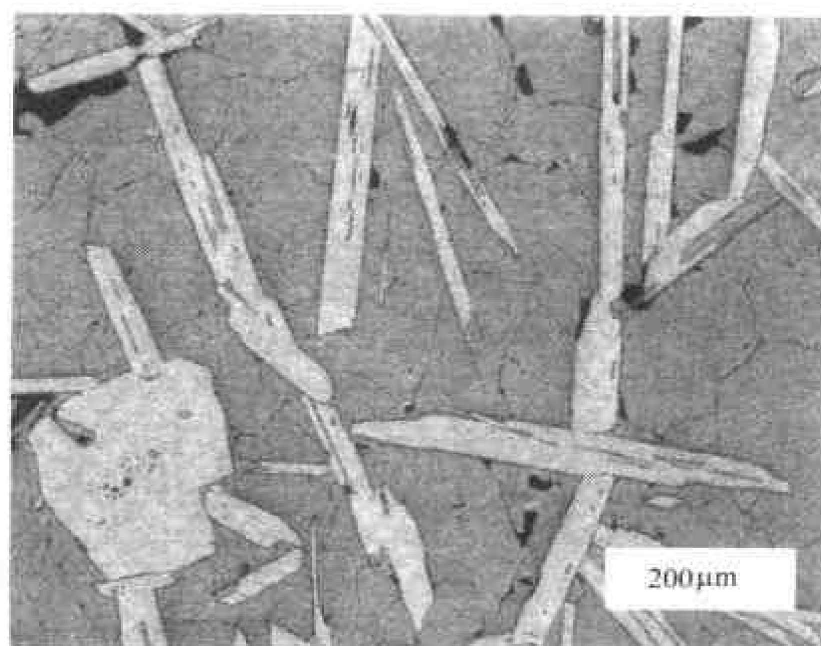
耐火材料抗煤渣腐蚀试验过程中，Bonar 等[3]确定在 1500℃、1×10^{-3}Pa 氧分压条件下，经过 532h，AZS 型耐火材料在熔渣线附近完全溶解，氧化铝明显腐蚀，尖晶石型氧化铬耐火材料无明显腐蚀。这些结果与熔渣中酸/碱比例相一致，可以预测了解耐火材料的酸或碱特性。

图 5-3 为莫来石型耐火材料的腐蚀情况，其试样，是从苏打-石灰-硅酸盐玻璃熔炉换热器墙壁上的缝隙中取下的，温度大约为 1480℃，历时一年。附着的玻璃是由大量微粒带出和挥发物的冷凝形成的。由于重力作用，少量的对流物从垂直的炉壁面流下。耐火材料由于腐蚀发生变化的深度大约为 25mm。从图 5-3 可以看出莫来石已完全转化成原来的刚玉和霞石。图 5-3*a* XRD 谱只有刚玉和霞石的峰；图 5-3*b* 光学显微镜表明有额外的相；图 5-3*c* 是元素的 SEM/EDS 图，说明霞石中有相当量未溶解的钙，结晶的霞石镶嵌在钾-钛-硅酸盐玻璃态基体中。钾从玻璃杂质中扩散进耐火材料，原来的耐火材料中有微量的钛存在。腐蚀产物的微观结构可以为确定引起腐蚀破坏的原因提供信

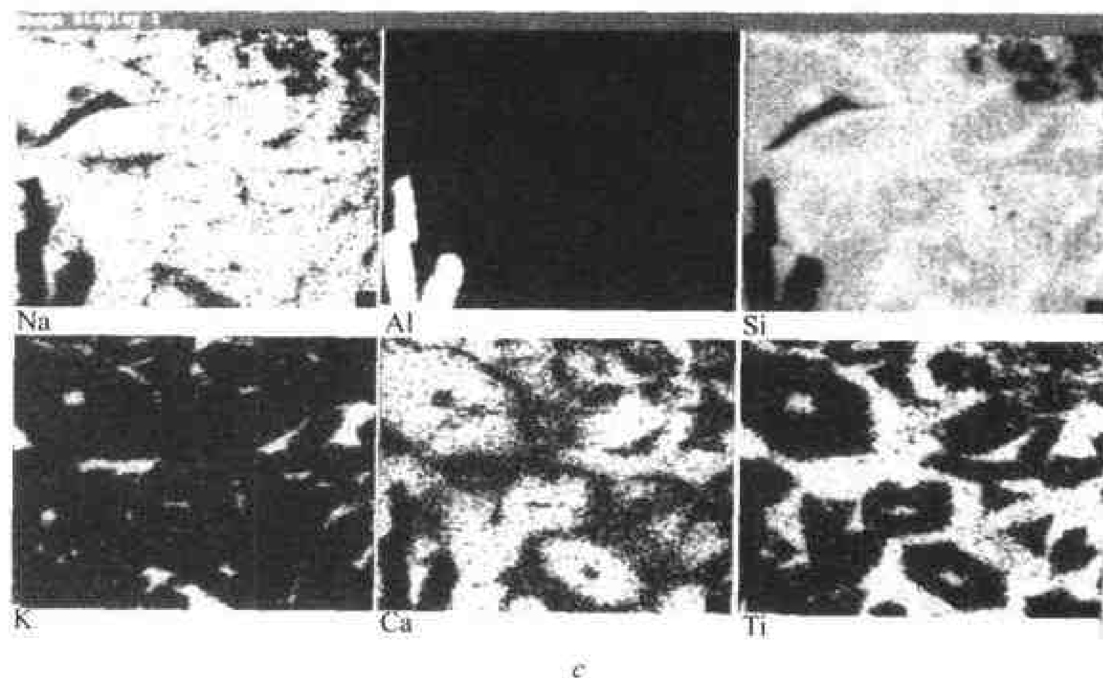
息．图5-4是刚玉耐火材料在玻璃熔炉被硅石侵蚀的流动表面上取下的试样．从稍微过量硅石以及改变冷却率的莫来石熔融体中结晶化能表示莫来石形成的枝晶和纤维状的特性．试样温



a



b



c

图 5-3 莫来石型耐火材料的腐蚀
a—XRD 图；b—反射光光学显微图；c—EDS 元素图
（放大 100 倍，亮的部分是刚玉，暗的部分是霞石）

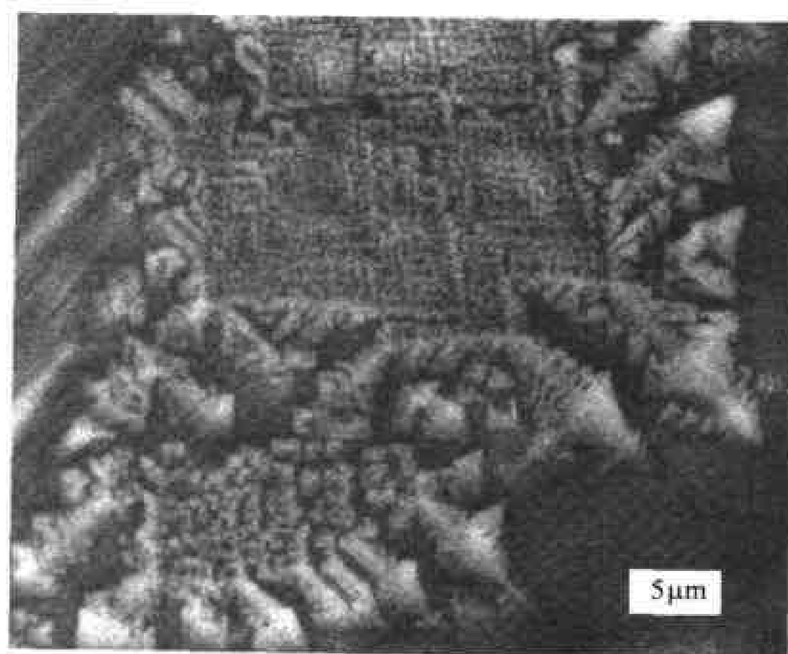


图 5-4 刚玉耐火材料被硅石侵蚀引起
枝晶和纤维状莫来石的形成

度接近于或略高于1850℃(莫来石的熔点)。这一温度比此类熔炉的正常工作温度高大约300℃。莫来石中枝晶的鉴别得到SEM/EDS的证实。

5.1.1.2 氧化锆

苏打-石灰-硅酸盐玻璃侵蚀的锆石与AZS材料相似,形成氧化锆晶体镶嵌在高黏度玻璃中的界面。区别在于没有氧化铝,没有霞石的生成,以及黏稠玻璃是硅酸盐玻璃而不是富含氧化铝的玻璃。Thomas和Brock[16]报道随着侵蚀玻璃中钠含量的降低,氧化锆层厚度减薄。仅含0.5% Na_2O的E-玻璃侵蚀锆石没有明显变化。锆石成功应用在与高温锂-铝-硅酸盐玻璃接触的场合。二氧化锆晶体保护层悬浮在锆石中滤去二氧化硅而形成的非常黏稠的玻璃中。因为这些玻璃在高于1700℃时熔化,锆石可能分解成二氧化锆和二氧化硅,随后变成溶液而不是锆石中滤出的二氧化硅。如果热力学循环没有发生,这个保护层依旧保持原样。

5.1.1.3 碳化物和氮化物

只要不含显著量的氧化亚铁,碳化硅和氮化物对于大多数硅酸盐液体而言就是惰性的。

反应在温度高于1100℃能发生,并造成破坏[17]。



$$SiC + 3FeO \longrightarrow SiO_2 + 3Fe + CO \tag{5-1}$$

玻璃分解Si_3N_4非常重要,不仅可以评价各种环境的侵蚀性,还可以获得液相烧结和玻璃黏接相材料溶液/沉淀蠕变现象的形成机理。Tsai和Raj[18]研究报道β-氮化硅在Mg-Si-O-N玻璃分离出富含SiO_2、MgO、N的区域。他们推断,β-氮化硅在573～1723℃分解成玻璃的过程为以下3步,同时有Si_2N_2O沉淀。

(1) β-氮化硅溶解成硅和氮的熔化物;

(2) 硅和氮在熔化物中向Si_2N_2O扩散;

(3) 硅和氮附着在增长的Si_2N_2O上。

Ferber 等[19]报道在 1175～1250℃ 有煤渣静态层时，α-SiC 的腐蚀至少包含 3 种反应机理：

(1) SiC 的氧化，在熔渣和 SiC 之间形成氧化硅；

(2) 氧化硅被熔渣溶解；

(3) 由于 SiC 与熔渣反应，在 SiC 表面局部形成 Fe-Ni 硅化物。

以上 3 种反应机理以哪一种为主，不仅取决于熔渣层的厚度，而且也取决于扩散通过该层可利用的氧分压。当熔渣层厚度小于 100μm 时，随着 SiO_2 的生成而钝化。随着熔渣层变厚，表面可利用的氧不足以生成 SiO_2 而生成 SiO。由于生成 SiO 和 CO 气体，发生活性氧化，破坏了 SiO_2 层，使熔渣直接与 SiC 接触从而形成铁和镍的硅化物。

McKee 和 Chatterji[20]也报道了关于与 SiC 腐蚀机理相似的影响因素，熔盐层阻碍了氧的扩散，加速了 SiO 气体的形成。

根据 Deal 和 Grove 的工作[21]，Ferber 等[19]给出在 SiC/熔渣表面计算氧分压的公式：

$$p_{O_2} = RTc^* / (1 + 2X_1/A) \tag{5-2}$$

式中　R——气体常数；

T——温度；

c^*——氧在熔渣中的平衡浓度；

X_1——熔渣层厚度；

A——与动力学有关的常数。

仅在空气中的氧化，1250℃ 时估计 A 约为 0.31μm，c^* 为 0.086mol/m³（氧在 SiO_2 中的浓度），通过计算从钝态到活性氧化转化的熔渣厚度为 155μm，这非常接近于试验值 100μm。反应结合的 SiC(RBSiC)是由液态或气态 Si/SiO 与 C 在 SiC/C 压块中反应得到。连续 SiC 相多孔体，这些孔隙中充满未反应的 Si (2%～10%)所形成的高密度产物具有非常出色的力学性能。这种良好的润湿性有利于 Si 和 SiC 之间形成 RBSiC，但不利于

形成 RBSN(氮化硅)。这种硅金属相边界晶粒相互渗透限制了直到 Si 熔点(1410℃)的高温力学特性。当暴露在腐蚀性环境中,硅相对容易被腐蚀,导致力学性能降低。

5.1.2 水溶液的腐蚀

水溶液中的耐蚀性对许多应用和特殊场合非常重要,如成形阶段悬浮在泥浆中滑动的粉末铸件。本书第 2 章有大量关于矿物土壤在水性介质溶解的文献,其中一些文献在下面将提到。然面土壤的溶解领域太广泛了,难以对水泥/混凝土化学领域和各种水泥相的溶解作详尽的评述。若对水溶性或非水溶性水泥相化学感兴趣可参阅 Lea 的文献[22]。Taylor[23]和 Jennings[24]讨论了钙-硅石-水的化学。McConnell[25]讨论了硅化二钙的水解。与核废料处理有关的溶解领域的研究可参阅材料研究学会出版的题为《对核废料管理的科学偏见》论文集,美国陶瓷学会出版的题为《核废料的管理》一书[27-30]。

5.1.2.1 氧化铝

Sato 等[31]报道了氧化铝溶解到 150~200℃含有 NaOH 水溶液中,发生下列反应:



$$Al_2O_3 + OH^- + 2H_2O \longrightarrow Al(OH)_4 + AlOOH \quad (5\text{-}3)$$



$$AlOOH + OH^- + H_2O \longrightarrow Al(OH)_4 \quad (5\text{-}4)$$

第 2 个反应(式 5-4)较快。虽然没有表面界面层的报道,但是上述所有反应均有 AlOOH 固体形成。溶解速率与 NaOH 的浓度成线性关系。因为 Sato 等的样品不纯,含有硅酸盐晶粒界面相(7%~0.5%),晶粒边缘特别容易发生腐蚀。

5.1.2.2 氧化硅和硅酸盐

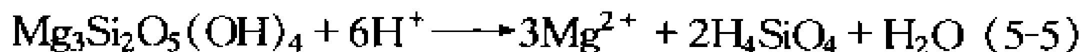
Wilding 等[32]报道了在室温下、pH=7 时硅四面体结构的填充密度对各种氧化硅溶解度的影响,下列各物质溶解度递增的顺序为:石英、方英石、蛋白石、无定形氧化硅。在已报道的文献

中溶解度数据变化很大，主要是各个研究者使用条件如：pH、温度、颗粒大小、氧化硅表面状况以及水中溶解的组分等不同。室温下，石英不与 HCl、HNO_3、H_2SO_4 反应，但会被碱溶液缓慢侵蚀。升高温度，石英容易被 $NaOH$、KOH、Na_2CO_3、Na_2SiO_3、$Na_2B_4O_7$ 侵蚀。水中溶解了有机物，随着形成复杂的硅-有机物分子，氧化硅的溶解度增大（与硅酸盐的对比见参考文献[33]）。有报道，各种化学吸附的侵蚀离子（特别是 Al^{3+}）由于形成相对难溶的硅酸盐，抑制了溶解。

石英在 49% HF 的溶解依赖于被侵蚀的晶面。Liang 和 Readey[34]报道 X 切口的石英溶解度是正负端相对的两倍，Y 切口和 Z 切口的溶解度有相似的规律。X 切口和 Y 切口的溶解度远低于 Z 切口的试样。溶解度取决于 HF 的浓度和表面反应的控制。溶液中 HF 分子被复杂离子取代假设称为表面反应。X 切口、Y 切口和 Z 切口的试样的区别在于反应或连接位置数量的不同，而不是各种晶面结构的不同。

矿物的表面活性与其对人体的毒性之间的关系是一非常重要的领域，很少受到人们的重视。大多数毒性的生物研究仅仅研究颗粒大小、形状和浓度的影响。Guthrie[35]最近提出关于吸入矿物影响的综述，指出需要健康专家和矿物学家共同合作研究。

吸入的矿物停留在人体内期间将经历一些形式的变化，作为与矿物尘埃相关疾病的一个因素，研究矿物生物持久性非常有趣。Hume 和 Rimstidt[36]研究石棉的溶解，努力发展矿物尘埃生物持久性的通用试验。在 pH<9 时，反应：



$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \longrightarrow 3Mg^{2+} + 2H_4SiO_4 + H_2O \quad (5\text{-}5)$$

描述了溶解过程。根据报道的肺组织液中 Mg^{2+}、H^+ 和氧化硅的浓度，Hume 和 Rimstidt 认为在 pH=8 的液体中石棉达到平衡。然而，体液很难达到 pH=8 以造成连续溶解的环境，所以溶解速率非常低。溶解分两步：首先 Mg 被浸出，然后氧化硅基体溶解。因此石棉的寿命取决于氧化硅的溶解。Hume 和 Rim-

stidt 给出了计算石棉纤维寿命的公式：

$$t=(3/4)/(d/V_{m}K) \tag{5-6}$$

式中 d——纤维直径，m；

K——氧化硅溶解速率常数，mol/(m^2·s)；

V_m——石棉中 1mol 氧化硅的体积，5.4×10^{-5}m^3/mol。

直径 1μm 的石棉纤维溶解大约需 9 个月，小于疾病症状发作所需的时间。任何生物模型均应对这种差异作出解释。

5.1.2.3 含氧化锆的材料

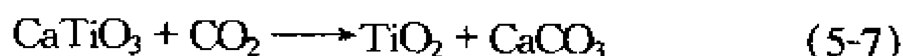
Yoshimura 等[37]研究了热溶液中水对氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)单晶的影响。他们发现针对溶液不同的 pH 值，YSZ 在 600℃ 和 100MPa 条件下处理 24h 有 4 种表现方式：在碱溶液中(包括：LiOH、KOH、NaOH 或 K_2CO_3)，随着氧化钇越易溶解，出现部分分解和溶解/沉淀现象；在酸性溶液中(包括：HCl 或 H_2SO_4) 氧化钇快速溶解，形成多晶单斜晶系的 ZrO_2 的界面；在与 H_3PO_4 溶液反应中界面形成 ZrP_2O_7；中性溶液中溶解度非常小。

5.1.2.4 超导体

Murphy 等[38]报道了除氢氧化钡之外，与水中溶解氧反应形成 Y_2BaCuO_5 和 CuO 的作用温度和表面积。这与 Myhra 等[39]报道的在 pH 小于 11.5 的水溶液中，从双氧水中滤去钡相似。

5.1.2.5 钛酸盐和氧化钛

称为 SYNROC 的结晶钛酸盐类矿作为可能的高辐射废弃物的密封材料已经研究很多年。氧化钛通常是由钙钛矿 $CaTiO_3$ 和 $BaTiO_3$、钛锆钍矿 $CaZrTi_2O_7$、钡锰矿 $BaAl_2Ti_6O_{16}$组成。在一项研究这些钛酸盐在 300～350℃、50MPa 通 CO_2(4×10^{-4}%)的去离子水中的溶解性能工作中，Myhre 等[39]报道了下列一些反应：



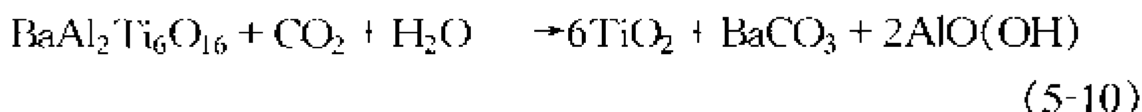
$$CaTiO_3+CO_2 \longrightarrow TiO_2+CaCO_3 \tag{5-7}$$



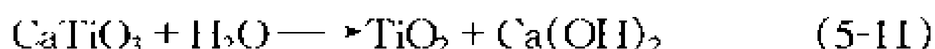
$$BaTiO_3 + CO_2 \longrightarrow TiO_2 + BaCO_3 \tag{5-8}$$



$$CaZrTi_2O_7 + CO_2 \longrightarrow 2TiO_2 + ZrO_2 + CaCO_3 \tag{5-9}$$



$$BaAl_2Ti_6O_{16} + CO_2 + H_2O \longrightarrow 6TiO_2 + BaCO_3 + 2AlO(OH) \tag{5-10}$$



$$CaTiO_3 + H_2O \longrightarrow TiO_2 + Ca(OH)_2 \tag{5-11}$$



$$BaTiO_3 + H_2O \longrightarrow TiO_2 + Ba(OH)_2 \tag{5-12}$$

这些假设的钛酸盐溶解机理都涉及到初始阶段，在钛酸盐表面随着碱土金属离子水合选择性浸出。第一步非常迅速，但随着溶液的饱和溶解速率慢下来。当溶解产物过剩，沉淀与 CO_2 达到平衡；随着沉淀物的增加，溶解速率下降。因此，这些钛酸盐整个溶解取决于溶液中交换产物的溶解度。相反，Kastrissios 等[40]假设钙未从钙钛矿中选择性浸出，而是由于钙钛矿溶解，TiO 沉淀形成非晶态富含钛的表层。这一氧化钛层是不连续的，因而不能保护下层材料避免连续腐蚀。

Buykx 等[41]给出各种含钛化合物相对相稳定的曲线图，其中在 150℃ 的水中 3 天溶解。钛锆钍矿（$CaZrTi_2O_7$）未发现交换产物。钡锰矿（$BaAl_2Ti_6O_{16}$）、钛铈钙矿-兰道矿（$FeTi_3O_7$）、铁板钛矿（Fe_2TiO_5）和金红石（TiO_2）等发现交换产物以及 TiO_2 沉淀。钙钛矿（$CaTiO_3$）和黑钛铁钠矿（$Na_2Ti_6Fe_2O_{14}(OH)_4$）中发现被 TiO_2 大量替代。任何玻璃相均迅速完全溶解。上面给出的化学计量数是大概的数字，在文献中全面分析了所研究的化合物的化学计量系数。

作为最简单钛酸盐的氧化钛，Bright 和 Readey[42]对其进行了研究，用来定量地评价动力学与周围环境的关系。粉末锐钛矿（约 0.54μm 的胶团和约 0.13μm 晶粒）加到 HF-HCl 的酸溶液中，在 37.5～95.0℃ 温度范围内搅拌数小时。尽管人们对钛在 HF-HCl 的溶液中情况了解很少，可以确信钛主要是以 $(TiF_6)^{2-}$ 形式存在。可以推断从连接表面部位转移高价阴离子是溶解的速控步骤。平均初始（第一小时）溶解速率是每小时 TiO_2 溶解

59.0%。

用于发电和水分解的领域中发现氧化钛有轻微的还原[43]。在这些应用中采用 n 型半导体氧化钛在 0.5mol/L 的 H_2SO_4 水溶液作为光电阳极。光激发在发光 n 型氧化钛价键上的正电荷空穴与溶液依下列反应式进行反应：



$$SO_4^{2-} + p^+ \longrightarrow SO_4^- \tag{5-13}$$

形成活性$(SO_4)^-$，进一步与氧化钛反应形成腐蚀点，这种现象称为光电化学老化。

5.1.2.6 两性金属氧化物

使用过渡金属氧化物（RuO_2、NiO、MoO_2、Mo_4O_{11}、Mo_8O_{23}、Mo_9O_{26}和 WO_2）作为燃料电池电催化剂，需要在 2mol/L H_2SO_4 水溶液能稳定存在。这些氧化物在酸性条件下相对稳定，但在 pH = 7 时会发生氧化还原反应。Horkans 和 Shafer[44] 报道了 Mo_4O_{11}有阳极溶解现象，而 WO_2 却没有是由于在表面形成了 WO_3。他们认为在酸溶液中 MoO_3 比 WO_3 更易溶解，而 MoO_2 更稳定。

Horkans 和 Shafer[45]认为形成的氧化表层通常导电能力比还原相差，它们的成分是一个比较宽的范围，反应层表面的真实成分取决于电极电位。他们同时发现 MO_2（M = Mo，Ru，W，Re，Os，Ir）在酸溶液中比 Pourbaix 曲线图所反映的情况更稳定。

5.1.2.7 碳化物和氮化物

过渡金属的碳化物和氮化物在室温下是化学稳定的，但会被浓缩的酸浸蚀。惟一的例外是 VC，VC 在室温下缓慢氧化。

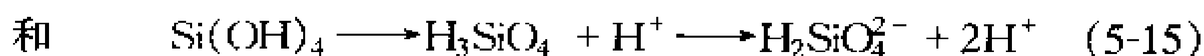
Bowen 等[46] 报道 AlN 与 25℃ 的去离子水接触 16h，形成 $Al(OH)_3$（三羟铝石）。在最初的 8h，形成化学成分接近于 AlOOH 的非晶态水合层，5.5h 后，溶液的 pH 值从 7 变到 10。动力学研究表明由表面反应控制的速率呈线性关系。任何人研究诸如 AlN 类材料在水溶液中的行为时，应注意到潜在的反应，这些反

应主要是由于氧气通过表面形成的水合层介入产物而发生的。

Hirayama 等[47]研究了烧结 SiC 在 290℃ 的 0.045mol/L Na_2SO_4 + 0.005mol/L H_2SO_4 和 0.1mol/L LiOH 水溶液中的行为。他们研究了有氧和缺氧条件下，长达 200h 试验后的失重；失重随 pH 的增大而增加，有氧条件下失重较无氧条件大。随着 SiC 水解，溶解过程表面未发现形成二氧化硅层，反应按下列反应式进行：



$$SiC + 4H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + CH_4 \quad (5\text{-}14)$$



和 $$Si(OH)_4 \longrightarrow H_3SiO_4^- + H^+ \longrightarrow H_2SiO_4^{2-} + 2H^+ \quad (5\text{-}15)$$

而 $Si(OH)_4$ 溶胶立即溶解。$Si(OH)_4$ 溶胶在酸性溶液（pH = 4）中比在碱性溶液中溶解慢，从而提供轻微程度的保护，导致溶解速率呈抛物线变化。在碱性溶液（pH = 10）中溶解速率呈线性变化规律。Sato 等[48]研究 70℃ 时 SiN 在 HCl 水溶液中的腐蚀行为，表明该过程取决于采用烧结帮助，或者更特别的材料相晶粒界面上热均衡过程。在小于 1mol/L HCl 溶液中，腐蚀由表面反应控制；而在大于 5mol/L HCl 溶液中，腐蚀是由界面反应层（假设形成二氧化硅）扩散控制。腐蚀发生是通过相晶粒界面中 Al 和 Y 离子的溶解（Y 离子大约是 Al 离子的两倍），随相结晶程度的增加溶解速率下降。报道了硅离子的溶解可以忽略不计。

Seshadri 和 Srinivasan[49]研究了二硼化钛微粒加强的碳化硅室温下、500h 在几种溶液（王水、NaOH 和 HF/HNO_3）中的腐蚀，王水腐蚀性最大，50% NaOH 溶液腐蚀性最弱。随着时间进行失重减少是由于 TiB_2 从表面优先溶解。王水和 HF/HNO_3 溶液 100h 后失重停止，而在 50%的 NaOH 溶液中大约需 250h。

5.1.3　熔盐腐蚀

5.1.3.1　氧化物

重要的熔盐反应是著名的 Hall-Heroult 过程，即在氧化铝还

原池中生产金属铝。在这一过程中，电解质由氧化铝（小于10%）溶解在熔融冰晶石（Na_3AlF_6）[50]中的溶液组成。纯熔融冰晶石由 AlF_6^{3-}、AlF_4^-、F^- 和 Na^+ 离子组成。当加入氧化铝，除上述离子外还形成 $AlOF_x^{(1-x)}$（$x=3\sim5$）复杂离子。Siljan 和 Seltveit[51]报道，在冰晶石-多铝红柱石和冰晶石/氟化钠-多铝红柱石体系的研究中，当高硅铝比率的材料与冰晶石-NaF 共熔的共晶接触，由于熔融形成 SiF_4 气体，因此失重很多。另外，多铝红柱石溶液溶解在冰晶石和冰晶石- NaF 熔盐中，NaF 与氧化铝反应形成 β-氧化铝。

Lawson 等[52]描述了在 700℃ 和 1000℃ 时含 1% SO_2/O_2 或者纯 O_2 气氛中熔化了的氧化硅被熔融硫酸钠腐蚀情况，这种情况是由于在形成的各相中钠的易扩散性而造成的。钠扩散进熔化的氧化硅，导致方英石晶核形成。一旦形成连续的方英石层，钠的扩散程度达到最小。钠在方英石/熔化氧化硅界面上，更易扩散进入熔化氧化硅。反应的碱度决定了是否形成方英石层，随着反应的进行，酸性增强，形成的方英石减少。方英石颗粒从盐溶液中沉淀析出。低 SO_3 分压提高了熔融硫酸盐的流动性，从而提高了 Na_2O 的活性。

在评价熔融碳酸盐燃料电池阴极材料时，Baumgartner[53]报道了 823K 到 1223K 之间 NiO、CuO、ZnO、$LiFeO_2$ 和 $LaNiO_3$ 在熔融 Li/K(62/38)二元碳酸盐中溶解度数据。NiO 和 CuO 易溶于熔融碳酸盐（CuO 较 NiO 更易溶），并向阳极扩散，直至局部氧分压足够低以利于金属析出。温度超过 1123K，$LaNiO_3$ 分解成 La_2NiO_4 和 NiO，溶解还原成金属镍。对于 $LaCoO_3$ 也发现相似的现象，当温度超过 1073K 时 $LaCoO_3$ 分解成 La_2CoO_4 和 CoO。$LiFeO_2$ 溶解在熔融碳酸盐中，使其在阳极被还原成 $LiFe_5O_8$，ZnO 在阳极变为非化学计量。这些氧化物在低于 1023K 溶解度顺序为 $LaNiO_2 < NiO < LiFeO_2 < CuO < ZnO$，高于上述温度 CuO 和 ZnO 的顺序颠倒。

腐蚀有利的例子是从熔模铸造过程取出陶瓷核。新的直接固化过程和新合金(NiTaC)需要高达1800℃熔融金属与成核材料接触长达20h[54]，成核材料必须抵御这些条件及其化学转化在稳定性方面的矛盾。成核转化需要在低温下具有高溶解度。潜在的成核材料有Al_2O_3、Y_2O_3、$Y_3Al_5O_{12}$、$LaAlO_3$和$MgAl_2O_4$，根据Huseby和Klug[54]的报道这些物质在铸造条件下耐蚀性良好。这些材料除Y_2O_3外，在酸和碱的水溶液中均不溶。使用的溶剂必须对成核材料具有侵蚀性而对合金是稳定的。Borom等[55]报道了弱碱性或无定形氧化物Al_2O_3、Y_2O_3和La_2O_3能被熔融的M_3AlF_6、M_3AlF_6+MF、$M_3AlF_6+M'F_2$或M_3AlF_6+MCl($M=Li$、Na、K和$M'=Mg$、Ca、Ba、Sr)溶解。成核材料如ZrO_2或ThO_2，酸性越强越需要加入碱金属氧化物或碱土金属氧化物以增强熔融盐碱性。

另一研究领域，腐蚀对熔融盐溶液中晶体增长是有益的。Ballman和Laudise[56]研究了Be_2SiO_4和$ZrSiO_4$在各种溶剂中的溶解度，所研究的溶剂包括碱性的钒酸盐和钼酸盐。由于溶剂的挥发性(钼酸盐比钒酸盐更重要)，较高温度条件下大多数数据包含一定的误差。据报道，在900～1000℃范围内对Be_2SiO_4来说离子溶解度要大3%～5.5%(摩尔分数)；对$ZrSiO_4$大约是1%(摩尔分数)。$Na_2O \cdot 3V_2O_5$形成的溶液例外，1400℃下是6%(摩尔分数)，这些研究表明钒酸盐腐蚀性比相应的钼酸盐强。也可以由酸/碱理论预测到Be_2SiO_4溶解度比$ZrSiO_4$大，因为BeO的碱性比ZrO_2强。

5.1.3.2　碳化物和氮化物

当各种熔融盐存在时，SiC和Si_3N_4形成的普通SiO_2保护层能显著加速腐蚀。McKee和Chatterji[20]描述了几种SiC与气-盐混合环境接触形成各种界面反应层行为的模型。试验的盐混合物包含：Na_2SO_4和Na_2CO_3、Na_2O、$NaNO_3$、Na_2S、石墨。McKee和Chatterji发现SiO_2保护层在碱性盐溶液中被腐蚀，而

在酸性盐溶液中不被腐蚀。低的氧分压，通过形成 SiO 气体发生活性腐蚀。

Jacobson 和合作者[57-62]研究表明：Na_2O 的活性对熔融钠盐来说是一重要参数。活性越高，与二氧化硅潜在的反应的可能性越大。苏打与 SO_3 分压的关系可以从下列方程式得到：

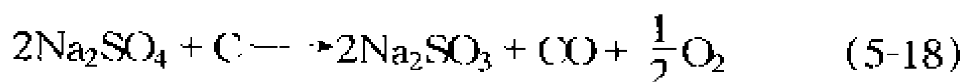


$$Na_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2O + SO_3 \quad (5\text{-}16)$$

平衡常数 K（可以写成浓度、活度或分压）如下：

$$K = [Na_2O][SO_3]/[Na_2SO_4] = p_{SO_3} \quad (5\text{-}17)$$

因此，最高的 Na_2O 活度相应于最低的 SO_3 分压。Jacobson[59]报道当 SO_3 的分压高于 0.1Pa，SiC 和 Na_2SO_4 在 1000℃ 下接触至少 20h 不发生反应。此时假设 Na_2O 和 Na_2SO_4 始终是纯化学计量的化合物而 SO_3 是理想气体。Na_2O 的经验活度可以由一定的 SO_3 分压确定。硫酸钠按反应式 5-16 分解，有时不容易发生。硫酸钠在 884℃ 熔化，与二氧化硅几乎不反应，甚至温度高达 1400℃ 也不反应。为增加活性，必须将硫酸盐还原到较低的氧化态。对于这种情况，苏打-石灰-氧化硅玻璃制造商早已了解。硫酸钠不仅作为钠元素的来源，同时还作为澄清剂用于在生产过程中从玻璃内驱除泡沫。如果硫酸盐没还原，它会浮在表面或者形成透镜似的不融合物包含在最终的产品中。早期文献中所指的"blocking the furnace"这一术语用于描述将木块（碳等）加到飘浮着未反应的硫酸钠熔融玻璃池中的过程。燃烧木头生成的碳还原硫酸盐形成活性状态，或者至少与熔融玻璃混合。这一反应如下：



$$2Na_2SO_4 + C \longrightarrow 2Na_2SO_3 + CO + \frac{1}{2}O_2 \quad (5\text{-}18)$$

在现代玻璃熔炉中控制手段更为科学，通过使用煤作为配料精确地控制燃烧系统，从而控制熔盐上方的氧分压，进而通过下式控制 SO_3 的平衡和相应的苏打活度（或者含有硫酸钠的化合

物)：



$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3 \tag{5-19}$$

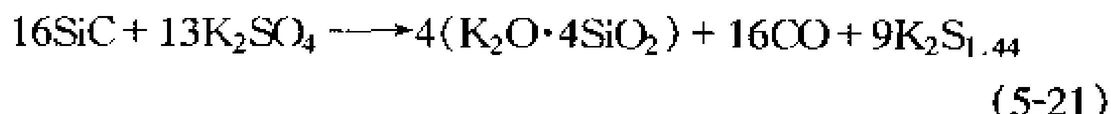
Na_2SO_3 与氧化硅反应方程式如下：



$$Na_2SO_3 + xSiO_2 \longrightarrow Na_2O \cdot xSiO_2 + SO_2 \tag{5-20}$$

该反应是玻璃制造过程中氧化硅溶解重点之一，与 SiC 或者 Si_3N_4 表面形成的氧化硅腐蚀的重要性相似。Na_2SO_3 持续还原直至生成 Na_2S，尽管与氧化硅一直反应对碳化物和氮化物的额外溶解来说不是必需的。较多的硫化钠这种还原形式是制造棕色玻璃瓶中形成琥珀色的基础。

Jacobson 和 Smialek[57]发现 Na_2SO_4 部分分解增强了 SiC 的氧化，形成一层鳞英石、硅酸钠玻璃和一些 Na_2SO_4。任何自由的碳均会促进腐蚀，因为它有助于硫酸盐的还原。促进腐蚀是因为相对于晶态氧化硅层，在主要是非晶态的硅酸钠层中氧更容易扩散。虽然一些细节未报道，但已提出不同的 SiC 被硫酸钾腐蚀的机理[63]。对于钾盐来说，碳化物不形成氧化硅层，因为碳化物立即被硫酸盐溶解，可以推断是由于溶解比氧化快，如式5-21所示：



$$16SiC + 13K_2SO_4 \longrightarrow 4(K_2O \cdot 4SiO_2) + 16CO + 9K_2S_{1.44} \tag{5-21}$$

Tressler 等[64]报道了 120h、670～1000℃ 条件下，热压氮化硅(HPSN)、反应结合氮化硅(RBSN)以及碳化硅被熔融硫酸钠、熔融氯化钠和熔融共熔合成物的腐蚀。在使这些材料表面氧化硅层的溶解过程中，熔融硫酸钠腐蚀性最强，共熔合成物其次，氯化钠最弱。HPSN 耐蚀性最强，而碳化硅 1000℃、20min 内被硫酸钠全部溶解。Fox 和 Jacobson[60]报道相对于 SiC 和熔融 Na_2SO_4 的反应，由于在内部形成氧化硅层阻止 Si_3N_4 继续反应，因而 Si_3N_4 反应活性较低。形成这种内部保护层依赖于氧化或

溶解谁更快的机理。Sato 等[63]报道这种内部氧化硅保护层是含5% Y_2O_3 和 Al_2O_3 的低压烧结 Si_3N_4 与硫酸钾接触生成的，试验条件为 1200℃、空气气氛。氮气气氛不行。同样情况，1013℃熔融碳酸钾的腐蚀不同，空气、氮气气氛均能发生腐蚀，空气气氛反应程度更大。研究比较硫酸钠、硫酸锂、碳酸钠、碳酸锂，Sato 等发现氮气中腐蚀速率取决于碱的存在，碳酸盐的活化能为 106kJ/mol，硫酸盐为 430kJ/mol。

5.1.3.3 超导体

在研究 YBaCuO(123)熔盐合成工作中，Raeder 和 Knorr[65]报道 123 在 1173℃耐几种熔盐分解。他们推断 123 在熔融 LiCl 或者 Cu、Ca、Mg、Ba 的氯化物以及这些氯化物的混合物中是不稳定的。然而，发现在 NaCl-KCl 体系中分解程度最低。分解机理假设 123 中钡选择性溶解形成 $BaCl_2$，引起分解成几种氧化物相，与 Lee 和 Lee[66]报道的相图一致。这些氧化物相通常是 CuO、$Y_2Cu_2O_5$ 或者 CuO、Y_2BaCuO_5，这取决于最初混合物中钡的含量。

5.1.4 熔融金属的腐蚀

应用陶瓷抵御熔融金属的腐蚀在陶瓷工业占很大一部分，如钢铁工业和有色金属（铝和铜是最重要的）生成中的熔炉使用的耐火材料。当今钢铁和有色金属工业消耗大约所有耐火材料产量的 70%，因此可能由于金属腐蚀引起的问题是非常重要的。

熔融金属的腐蚀涉及到的腐蚀机理通常不同于那些溶液中被液体腐蚀的机理。例如发生在鼓风炉中的腐蚀过程，事实上是一个混合机理。在大多数情况下少量金属形成氧化物，腐蚀本质上是一个形成熔融熔渣的过程。图 5-5 就是一个例子，图解说明电熔炉中含 60% MgO 的菱镁矿-铬耐火材料的腐蚀是与含高价氧化铁熔渣的接触过程。氧化铁向耐火材料中扩散，与氧化镁和含铬尖晶石反应形成一富含铁的混合型尖晶石晶体界

面。铁向氧化镁中的扩散引起少量富含铁的混合型尖晶石晶体在晶粒边缘沉淀。

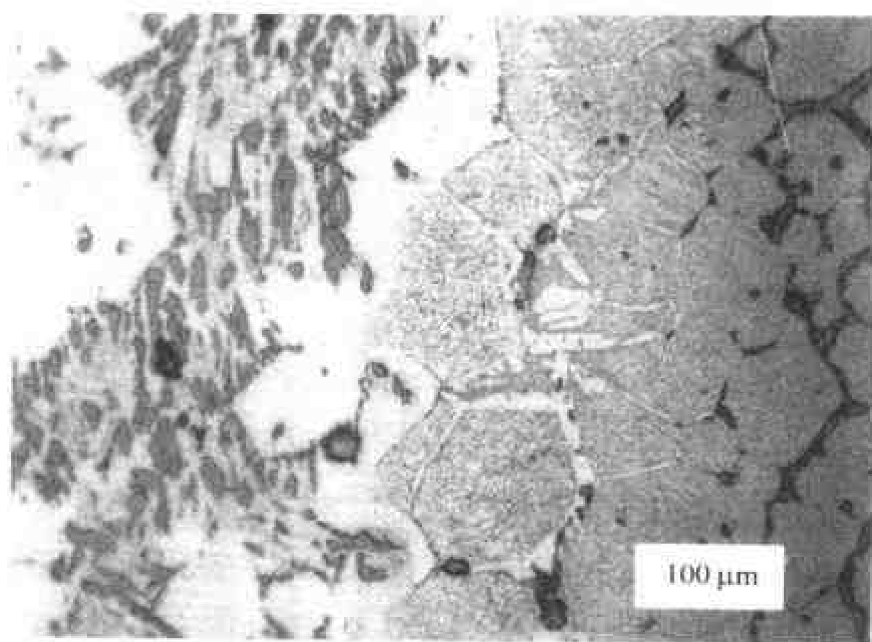


图 5-5　富含氧化铁的熔渣与含 60% MgO 的菱镁矿-铬耐火材料的腐蚀界面
（反射光学显微镜，放大 150×，最亮区域是富含铁的混合型尖晶石（Harbison-Walker 提供））

因此许多钢铁厂的耐火材料的固-固腐蚀是通过碳参与的还原反应；或者如果碳已氧化，腐蚀仅仅是固体陶瓷与熔融金属非常少有的简单反应，这种类型的反应在下面的例子中说明。耐火材料的碳是由生产过程涉及沥青或焦油、有机树脂或者石墨带入的。

熔融铝对含氧化硅的材料的侵蚀反应如下：



$$4Al + 3SiO_2 \longrightarrow 2Al_2O_3 + 3Si \qquad (5\text{-}22)$$

这个反应可以通过在自由能-温度关系的 Ellingham 图预测到。氧化铝在多数情况下提供附着良好的保护层防止进一步腐蚀[67]。熔融铝与任何材料中 β-氧化铝的反应，如生产金属钠的高氧化铝（70%）的耐火材料[68]。金属钠的存在能导致氧化硅的

还原，如果氧化它能进一步形成 $NaAlO_2$。在含氮气的还原气氛中，按下列反应形成氮化铝中间产物促进了 $NaAlO_2$ 的形成。



$$2Al_2O_3 + 2N_2 \longrightarrow 4AlN + 3O_2 \quad (5\text{-}23)$$



$$2AlN + Na_2O + 3/2O_2 \longrightarrow 2NaAlO_2 + N_2 \quad (5\text{-}24)$$

氧化铝与偏铝酸钠的密度不同(3.96g/mL 对 2.69g/mL)暗示在形成氧化物保护层时体积膨胀，只能形成没有保护作用的铝酸盐，导致继续腐蚀。

根据 Lindsay 等的工作[69]，多铝红柱石(莫来石)受熔融铝的侵蚀转化成硅和氧化铝；当受含镁的熔融铝合金侵蚀转化成尖晶石和氧化镁。镍基的共熔合金如 NiTaC 要求容器能够耐高温(高达 1800℃)。Huseby 和 Klug[54] 研究了很多氧化物与 NiTaC-13在 1700℃ 和 1800℃ 的反应，发现仅有 Al_2O_3、$Y_3Al_5O_{12}$ 和 $LaAlO_3$ 形成，没有界面反应层。

已经知道含氧化硅的耐火材料与含不溶锰铁的反应是非常有害的，这一反应不仅仅是与熔融金属的反应，还有与氧化锰(MnO)的反应。最初 SiO_2 与 Mn 的反应生成 MnO 和 Si，虽然这一反应热力学上不是自发的，但在 1600℃ 的氩气中，Kim 等报道[70]此反应能够发生。接着 MnO 和 SiO_2 反应能形成一两种中间产物，更重要的是能形成一种固相线温度为 1250℃ 的共熔液体。

5.2 气体腐蚀

通常，陶瓷受蒸气侵蚀要比受液体和固体侵蚀严重。主要原因是相对于液体和固体来说，表面积的增加更有利于气体腐蚀。表 5-2 列出了几种遭受气体腐蚀可能形成的界面反应的产物。感兴趣的读者可以查阅相关原始文献，了解各种反应产物形成的试验条件，从而确定准确的陶瓷试验的特性。在下列部分，选择了几种材料详细介绍。

表 5-2　蒸气侵蚀引起的界面反应产物

材　料	蒸　气	界面①	参考文献
Al_2O_3	钾	KA_{10}	[72]
Al_2O_3	钠	NA	[162]
Al_2O_3	钾	KA_5+Al	[73]
Al_2O_3/TiC	氧	AT	[131]
AlN	氧	A	[109]
B_4C	氧	B	[145]
$MgAl_2O_4$	钠	NA	[162]
$MgAl_2O_4$	钾	KA + M	[162]
$Mg_2Si_2O_4$	钠	$N_2M_2S_3$	[162]
$Mg_2Si_2O_4$	钾	KMS + M	[162]
$Al_6Si_2O_{13}$	钠	NAS_2+NA_{ss}	[162]
$Al_6Si_2O_{13}$	钾	$KAS+KA_{ss}$	[162]
SiC	氧	S	[6]
Si_3N_4	氧	$S+Si_2O_2N$	[6]
Si_3N_4/R_2O_3	氧	RS_2+S	[99]
SiAlON	氧	A_3S_2	[105]
TiB_2	氧	B + T	[146]
TiC	氧	T	[143]
TiN	氧	T	[114]
$ZrSiO_4$	钾	KZS_3+Z	[162]

① $A=Al_2O_3$，$B=B_2O_3$，$K=K_2O$，$M=MgO$，$N=Na_2O$，$R=R_2O_3$（R = Y，Ce，La，Sm），$S=SiO_2$，$T=TiO_2$，$Z=ZrO_2$，下标 ss = 固态溶液。

5.2.1　氧化物

5.2.1.1　氧化铝

大多数环境下，在陶瓷材料中氧化铝被认为是最不活泼的。

正因为此原因，含 Al_2O_3 95%～100%的产品在许多熔炉中应用。它的反应被忽视的领域是氧化铝在实验室熔炉中的应用，大多数高温实验室熔炉采用氧化铝作为内衬。当材料用来研究形成气体的反应，特别是熔炉气氛为低的氧分压，应该考虑到氧化铝可能参加反应。

实验室熔炉可能比工业熔炉使用程度更严重，通常是由于反复的热循环，以及由于研究的材料种类广泛从而产生大范围的腐蚀环境。下面给出一个陶瓷样品坩埚给定装置的瓷砖例子。

试验环境是垂直管式熔炉，包括氧化铝管、用来放置氧化铝样品坩埚的氧化铝水平盘、充入的氢气和甲烷，此时氧分压为 10^{-14}Pa，试验温度为 1300℃。用来试验的样品为各种氮化硅含少量的 MgO、Y_2O_3、Fe_2O_3、ZrO_2、Al_2O_3 和 CaO。在文献[71]中有关于熔炉装置和操作的讨论。

氮化硅样品上熔炉管上部的氧化铝盘，在温度梯度 1250～1185℃范围内展示出一层磨光的含堇青石和方英石的硅酸盐玻璃表面层(见图 5-6)。堇青石的生成是由于氮化硅先氧化，氮化物样品中含的氧化镁的气化，随后与氧化铝反应形成堇青石。

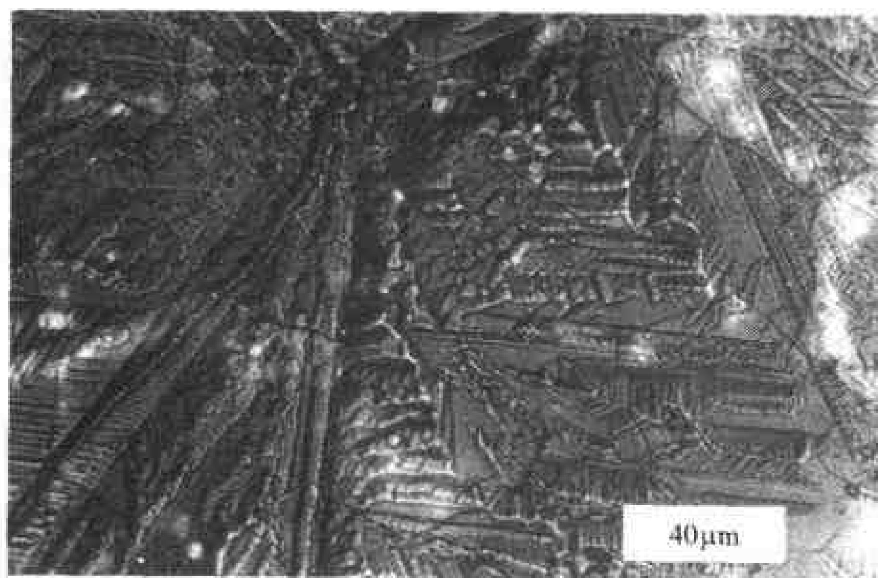


图 5-6 氧化铝上生成的堇青石和方英石

(反射光，微分干涉显微照片，放大 500 倍)

反应方程式如下：



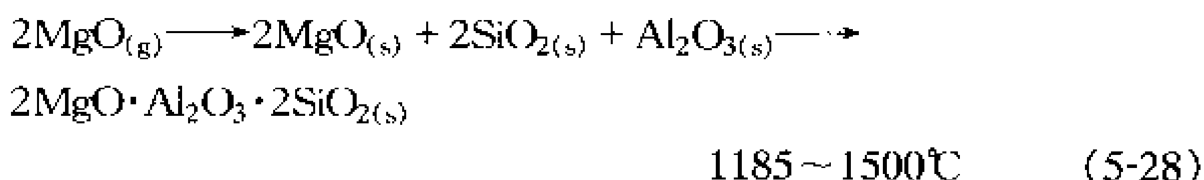
$$2Si_3N_{4(s)} + 3O_2 \longrightarrow 6SiO_{(g)} + 4N_{2(g)} \quad 1300℃ \qquad (5\text{-}25)$$



$$SiO_{(g)} + 1/2O_2 \longrightarrow SiO_{2(s)} \quad 1185 \sim 1200℃ \qquad (5\text{-}26)$$



$$MgO_{(s)} \longrightarrow MgO_{(g)} \quad 1300℃ \qquad (5\text{-}27)$$



$$2MgO_{(g)} \longrightarrow 2MgO_{(s)} + 2SiO_{2(s)} + Al_2O_{3(s)} \longrightarrow 2MgO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_{2(s)} \quad 1185 \sim 1500℃ \qquad (5\text{-}28)$$

虽然 Anderson[72]报道从蒸气弧光灯使用的蓝宝石上形成钾β-氧化铝时，氧是必不可少的，但 Van Hoek[73]等指出在 1373K、钾蒸气(大约 1MPa)时，无氧条件下钾能够按下列反应式还原氧化铝：



$$6K + 16Al_2O_3 \longrightarrow 3(K_2O\cdot 5Al_2O_3) + 2Al \qquad (5\text{-}29)$$

从而形成钾β-氧化铝和金属铝。尽管大约有 3%铝生成，但他们在样品中采用 XRD 未观察出金属铝。他们认为由于生成的金属铝非常分散，可使样品被涂黑从而确认金属铝的存在。他们发现β-氧化铝的晶体 c 轴与真晶格表面平行，这样造成一垂直表面的易扩散途径，使得钾扩散和持续腐蚀。他们同时认为这种定向生长不是晶体取向附生的结果，因而初期生成的氧化铝是多晶材料。遗憾的是在文献中许多参考书把这种在多晶真晶格定向生长称为晶体取向附生。尽管确定多晶匹配，可能在定向多晶真晶格的晶粒-晶粒基础上形成定向多晶层，但这不是本来意义上的晶体取向附生。Van Hoek 等提出了另一种定向生长原因，即生长快的方向(易扩散的途径)垂直于反应面。

在一模拟的工业熔炉循环气氛中：燃料 8%～10%(还原)、氧过量 6%～10%(氧化)、温度 1260℃和 1400℃，Mayberry 等[74]指出含铬矿石的耐火材料发生永久膨胀和强度降低。这是尖晶石溶进方镁石后伴随着相重新组合、重新结晶和在循环过程中微孔发展的结果。这个例子说明尽管没有表现出传统的腐

蚀信号(质量增加或减轻,表面反应产物层的形成等),但由于气氛的影响材料可能经历分解。

在研究 UF_6 燃烧气体核心反应系统工作中,Wang 等[75]研究了在 973K、1073K、1273K 和 1473K,试验时间达 4h,UF_6 气体(压力 20.0~22.7kPa)对氧化铝的影响。在 3 个低温条件时下列反应能够表示他们的发现:



$$6UF_6 + 2Al_2O_3 \longrightarrow 4AlF_3 + 6UF_4 + 3O_2 \qquad (5\text{-}30)$$

AlF_3 在氧化铝表面形成,而 UF_4 在熔炉室较冷部位形成。在 1473K 在表面发现几种铀的氧化物,由于 AlF_3 在该温度下具有高蒸气压,因此未被发现。总之,低温时增重,而在 1473K 下,由于 AlF_3 的挥发有较大失重。

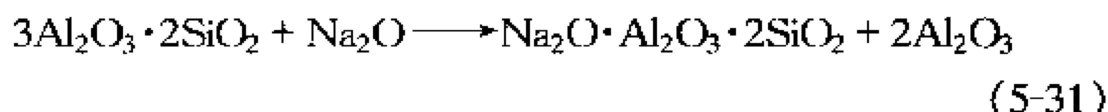
Wang 等也采用计算机分析了预期的反应并计算了数据,发现了实验和计算数据之间的差异。尽管发现的差异不重要,但是引起差异的原因值得注意。计算机预测不同燃烧温度和压力下的化学反应依赖于使用的数据库,因而不能预测数据库中没有的反应产物。而且 Wang 等使用的程序只能分析接近平衡的系统。任何反应(如界面层形成的反应等)都可能延缓进一步反应从而达不到平衡。反应完成的时间不足,也可能造成差异;由于计算机程序是根据形成反应自由能最小的方向预测,不能预测反应的动力学问题,因此立足于热力学的反应计算仅仅是研究工作的一部分,仅能够预测真实实验的可能性。

5.2.1.2 硅酸铝

Arnulf Muan 提供了大量关于环境气氛对耐火材料相平衡影响的数据。最近一篇这类文章,在《The Journal of The American Ceramic Society》[76]上再次刊登。这篇文章强调了在确定铁氧化物和硅酸铝耐火材料反应中存在某些相时氧分压的重要性。氧化性条件下,三氧化二铁可以取代各种含铝相中的铝;而在还原性条件下这种取代可以忽略不计。随着耐火材料的损坏,大的体积变化伴随相的改变。此外,随氧分压的降低,液相

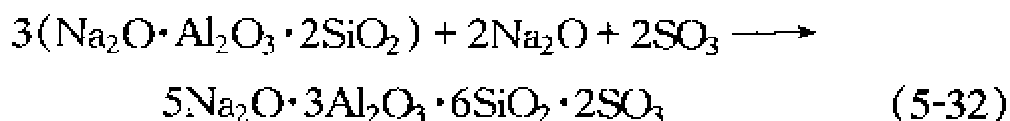
温度也降低。

硅酸铝耐火材料和玻璃熔炉换热器中排出的气体发生反应，1100～1200℃形成霞石和黝方石，方程式如下：



$$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + Na_2O \longrightarrow Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + 2Al_2O_3 \tag{5-31}$$

形成的霞石与 SO_3 以及排出的过量 Na_2O 蒸气反应生成黝方石：



$$3(Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2) + 2Na_2O + 2SO_3 \longrightarrow 5Na_2O\cdot 3Al_2O_3\cdot 6SiO_2\cdot 2SO_3 \tag{5-32}$$

尽管发生的精确机理尚不能确定，但大多数情况下是氧化铝和任何可以利用的氧化硅形成更多的霞石。伴随这些反应的大的体积膨胀（10%～15%，体积分数）导致碎裂和剥落。历史上这些反应给玻璃制造业带来严重的问题，因为它们引起换热器的堵塞和低效的燃烧过程。各种换热器设计和材料的改变，本质上是为了消除这一问题，然而，如果控制不好，只要条件合适这些反应还会发生。

5.2.1.3　含氧化镁的材料

McCauley 和他的合作者[77～80]研究了钒对含氧化镁的材料相平衡的影响。这一工作最初是研究燃油中钒杂质对基体耐火材料的影响。研究发现需要少量的 V_2O_5 改变高氧化镁材料的相组成。发生的反应通常是生成低熔点的钒酸盐（如三钙、四镁钒酸盐，熔点分别为 1380℃ 和 1145℃；镁-钙-钒石榴石，熔点为 1167℃），根据确切的组分可以估计服役温度下液体的量。虽然最初反应是气相反应，但很快就转为液体侵蚀。

5.2.1.4　氧化锆

在进行氧化铝试验的同时，Wang 等[75]还研究了 UF_6 气体对含 7% CaO 的部分稳定氧化锆的影响。研究温度为 873K、973K 和 1073K，时间长达 2h；UF_6 气体压力为 20～22.7kPa。根据报道最低温度时增重。所有温度下，表面都没有保护层。暴

露在温度为 874K 下，样品表面发现的化合物有 ZrF_4、CaF_2、UO_3 和 U_3O_8，由于 ZrF_4 易吸湿的特性，认为是以水合物形式存在。973K 时除 UO_3 外，还发现相同的化合物。1073K 时，由于 UF_6 分解与潮湿气氛反应，增加一些化合物(UF_4、UO_2F_2 和 UO_2F_2-1.5H_2O)。此外，还发现锆的氟氧化物。与分析氧化铝反应一样，计算机预测同实验结果有差异。

5.2.2 氮化物和碳化物

在含氧的环境中，所有氮化物和碳化物都是热力学不稳定的。在一些条件下，有些氮化物和碳化物形成金属氧化物保护层，使它们表现出相当好的抗氧化性能(如 $Si_3Al_3O_3N_5$ 形成莫来石保护层)。从下列给出的例子可以看出：氮化硅和碳化硅材料腐蚀变化依赖于各种材料和环境的变化。尽管研究人员做了很大努力，但对这种腐蚀还不能给出确切的机理，除非将这些材料在各自不同环境下根据其类型和杂质水平进行分组。

5.2.2.1 氮化硅

A 氧化反应

Si_3N_4 的氧化取决于它的生产工艺：化学气相沉积(CVD)型由于它们的纯度、致密的结构和有些情况下大的晶粒，因而氧化的程度最低和数量最少；热压(HP)和热等静压(HIPed)型氧化程度取决于形状和添加剂的使用量；反应烧结(RS)型由于有大的孔隙因而最易氧化。如果材料所含杂质越多，或者至少含有能降低可能形成的氧化硅反应层黏性的多数杂质，那么将降低材料的抗氧化性能，从面使材料持续被氧化，其原因在于低黏性的覆盖层使氧容易扩散。

通常 Si_3N_4 的氧化机理不是主动的就是被动的[81]。主动型氧化发生在反应氧分压低的环境中，形成不稳定的 SiO，反应式如下：



$$2Si_3N_{4(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 6SiO_{(g)} + 4N_{2(g)} \quad (5\text{-}33)$$

被动型氧化发生在反应氧分压高的环境中，反应式如下：



$$Si_3N_{4(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 3SiO_{2(s)} + 2N_{2(g)} \quad (5\text{-}34)$$

SiO_2 形成一保护覆盖层，阻止氧化进一步进行。界面上形成的 N_2 的气压可能大到使保护覆盖层开裂和产生孔隙，从而发生额外的氧化。

多位学者研究了主动型和被动型转化的问题，Vaughn 和 Maahs[82]进行了编辑整理，如图 5-7 所示。各报道的不同之处主要是试验所用氮化硅的差异，以及试验时的实验条件不同。

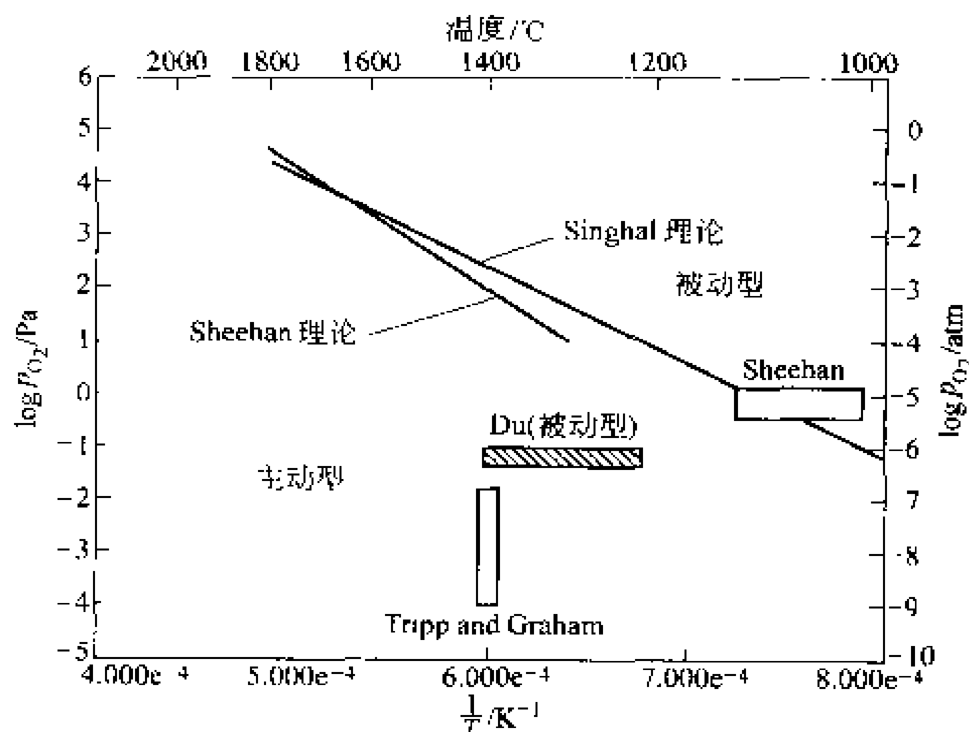


图 5-7　Si_3N_4 氧化主动型和被动型转化文献数据

（参考文献[82]，美国陶瓷学会授权再版）

热力学上，氮氧化硅（Si_2N_2O）也可能生成，随后被氧化成 SiO_2，反应式如下：



$$2Si_3N_4 + 3/2O_2 \longrightarrow 3Si_2N_2O + 2N_2 \quad (5\text{-}35)$$



$$Si_2N_2O + 3/2O_2 \longrightarrow 2SiO_2 + N_2 \quad (5\text{-}36)$$

SiO_2 与 Si_3N_4 反应导致失重：



$$Si_3N_4 + 3SiO_2 \longrightarrow 6SiO + 2N_2 \qquad (5\text{-}37)$$

与大多数陶瓷腐蚀情况一样，因为控制步骤为界面反应，氮化硅的氧化初始阶段遵循线性规律。当界面反应层足够厚时，动力学控制步骤为通过表面反应层的扩散，因而遵循抛物线规律。Choi 等[83]报道，在 1000～1300℃之间 CVD-Si_3N_4 发生氧化时，界面层厚度达到 50nm，动力学规律从线性型转化为抛物线型。Choi 等指出尽管两种不同的材料（如 Si 和 Si_3N_4）生成相同的氧化产物（SiO_2），遵循相同的氧化动力学规律（抛物线），但氧化机理并不一定相同，这取决于这两种物质的活化能以及氧化速率的不同。

虽然 Choi 等报道了折射率决定于 SiO_2 反应层，与有效的氮气浓度一致，但他们并没有提到 Du 等[84]报道的氮氧层。Du 等报道纯 CVD α- Si_3N_4 的氧化形成双反应层，内层为 Si_2N_2O，外层为 SiO_2。如图 5-8 所示，计算给出了 SiO_2、Si_2N_2O 和 Si_3N_4 热

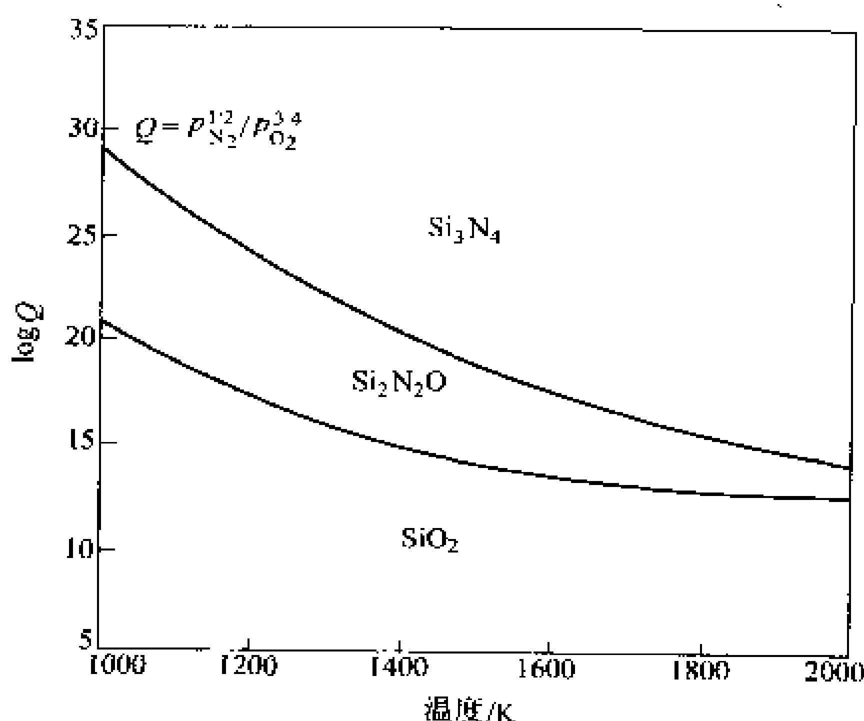


图 5-8　SiO_2、Si_2N_2O 和 Si_3N_4 热力学稳定的区域

（参考文献[84]，美国陶瓷学会授权再版）

力学稳定的区域，表明在测试温度范围内（1000～2000K）Si_2N_2O 区域把 SiO_2 和 Si_3N_4 分隔开。Du 等假设在 3 相中没有溶液存在，并不是十分准确的。因为氮氧化物形成氧的真溶液，随氧浓度变化没有明显界限，因此热力学转化不能准确预测结果。Du 等报道在氧化过程中，大多数可能的控制步骤是分子氧在 Si_2N_2O 内层中的扩散，Si_2N_2O 结构比 SiO_2 致密。相对于分子氧扩散为控制步骤，Luthra[85] 认为反应由氮气扩散和 Si_2N_2O/SiO_2 界面反应混合控制。他同时指出这种混合控制过程的速率近似为抛物线型，这与已发表文献中所有观测到的现象相一致[86]。Luthra 的假定是 Si_2N_2O 界面层厚度很薄，从而对扩散不能形成明显的阻碍。Ogbuji[87]通过一些有趣的实验支持了 Du 等提出的扩散阻碍观点，不过他说明了由于不正确的假定造成他们的模型不一致。显然目前还做不到详细了解 Si_3N_4 的氧化。Ogbuji列出了该领域尚未解决的问题：

(1) Si_2N_2O 和 SiO_2 形成的顺序；

(2) 氧扩散的途径；

(3) 氧化层结晶程度对扩散的影响；

(4) 气体产物的氧化态；

(5) 氮气向外扩散的影响；

(6) N_2、O_2 在 Si_2N_2O 和 SiO_2 相中的溶解度。

de Jong[88]和 Joshi[89]都通过 XPS 数据计算得到结合能表明，采用商业用 Si_3N_4 粉末的氧化双层的内层含氧量较 Si_2N_2O 分子中化学计量值大。他们的数据与 Bergström 和 Pugh[90]报道的 Si_2ON 相近。Joshi 建议双层结合包括薄的无定形 SiO_2 外层覆盖在内层氮氧化物上，如图 5-9 所示，内层无定形结构接近于氧化硅外层而晶状又与氮化物相似。他同时指出氧含量随氮氧化物厚度变化而变化，本体上的硅氮烷则逐渐被靠近表面的硅氧烷取代。

由于许多氮化硅材料所含的各种烧结添加剂是多相材料，

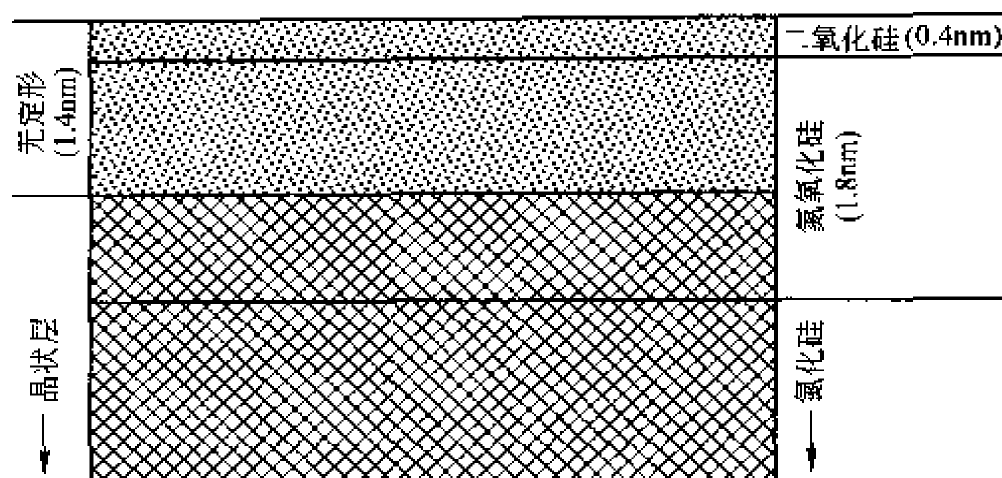


图 5-9 从 XPS 和 TEM 数据得到的 Si_3N_4 氧化层结构
(真实的分界线是弥散的)(Joshi 之后,参考文献[89])

因此它们的氧化特性比上述讨论的要复杂。随着各种杂质烧结添加剂中的阳离子可能向外扩散,所生成的氧化层包含的多种混合相取决于阳离子向外扩散和存在的形式。可能出现的平衡相可以通过查阅合适的相图得到。因为液体可以在各相反应过程中随体积的变化而变化,所以出现任何液相区域都会增加各种阳离子的向外扩散(伴随着氧向内扩散)的趋势,并形成一种致密连贯层。抛物线速率常数可以从这些物质的氧化反应得到,这些常数由于材料的不同而各异。

Tripp 和 Graham[91]报道 HP-Si_3N_4 在 1450℃时氧化反应速率出现显著变化,出现峰值。速率变化与在 1400℃、氧分压为 $101325\times10^{-7.3}$Pa 时机理从被动型向主动型转变有关。据报道在 $101325\times10^{-7}\sim101325\times10^{-10}$Pa 之间,两种机理均有可能存在。Kim 和 Moorehead[92]报道含 6% Y_2O_3 和 1.5% Al_2O_3 的 HP-Si_3N_4 在 1400℃、1×10^{-4}MPa,氧化由被动型向主动型转变,这一结果与 Singhal[93]在 2×10^{-4}MPa 条件下计算结果非常吻合。

Cubicciotti 和 Lau[94]报道含 MgO 的 HP-Si_3N_4 的控制步骤是 MgO 从材料基体扩散进入表面氧化层。表面层由 SiO_2、$MgSiO_3$或者玻璃相和一些未氧化的 Si_3N_4 组成,释放出的 N_2 在

表面形成孔隙。Kiehle 等[95]报道含杂质镁、铁、铝、锰和钙(所有经反射光谱测定均小于 0.6%)的 Si_3N_4 得到相似的结果。他们发现 750℃ 形成的氧化硅膜在更高的温度或更长的时间转化成方英石。1000℃ 以上,足够的杂质向表面迁移能形成附加相,如顽辉石($MgSiO_3$)、镁橄榄石(Mg_2SiO_4)、镁黄长石($Ca_2MgSi_2O_7$)和透辉石($CaMgSi_2O_6$)。硅酸盐结晶首先形成镁黄长石,超过 1350℃ 时顽辉石才会出现,1450℃ 氧化后出现透辉石。只有经过长时间加热镁黄长石和镁橄榄石才会出现。经过高温和长时间形成平衡相。非常有趣的是,Kiehle 等报道他们的氧化试验既未失重也未增重(指加热前后的差异),他们认为原因在于同时形成 SiO_2 和不稳定的 SiO。遗憾的是他们没有报道连续的重量变化数据,可能是初始阶段增重,紧接着表面层在 1000℃ 后又失重。

据报道,含 Y_2O_3 第二相为 $Y_2Si_3O_3N_4$、$YSiO_2N$、或 $Y_{10}Si_7O_{23}N_4$ 的 HP-氮化硅在 1000℃ 发生灾难性的氧化[81]。如果仅有 Si_2N_2O 和 $Y_2Si_2O_7$ 作为第二相出现(材料中 Y_2O_3 含量小于 6%),氧化程度非常低,抗氧化性能好。

对于含 5% Y_2O_3 的 HIPed Si_3N_4 在 1200~1450℃ 范围内 100h 的氧化反应,Plucknett 和 Lewis[96]发现在短时间低温条件下大量无定形硅酸盐(含一些杂质阳离子)中少量 $Y_2Si_2O_7$ 的相组织微观结构尺寸发生变化,在长时间高温条件下则形成靠近氮化物的 $Y_2Si_2O_7$ 和半连续的 SiO_2 外层这样的双层结构。随着氧化时间的延长,无定形硅酸盐逐渐转化为方英石。

RS-氮化硅氧化过程分两步:孔隙内部快速氧化直至孔隙被填满,然后是表面的较慢氧化[81]。烧结材料的反应表面积为 $0.7m^2/g$ 和 $0.3m^2/g$,Gregory 和 Richman[97]报道当氧化温度超过 1100℃ 时,氧化产物封住表面孔隙。图 5-10 是许多 RS 材料暴露在 1400℃ 静态空气中 1000h 开口孔隙部分的增重曲线。

Mieskowski 和 Sanders[99]研究了 Si_3N_4 的抗氧化性能。除

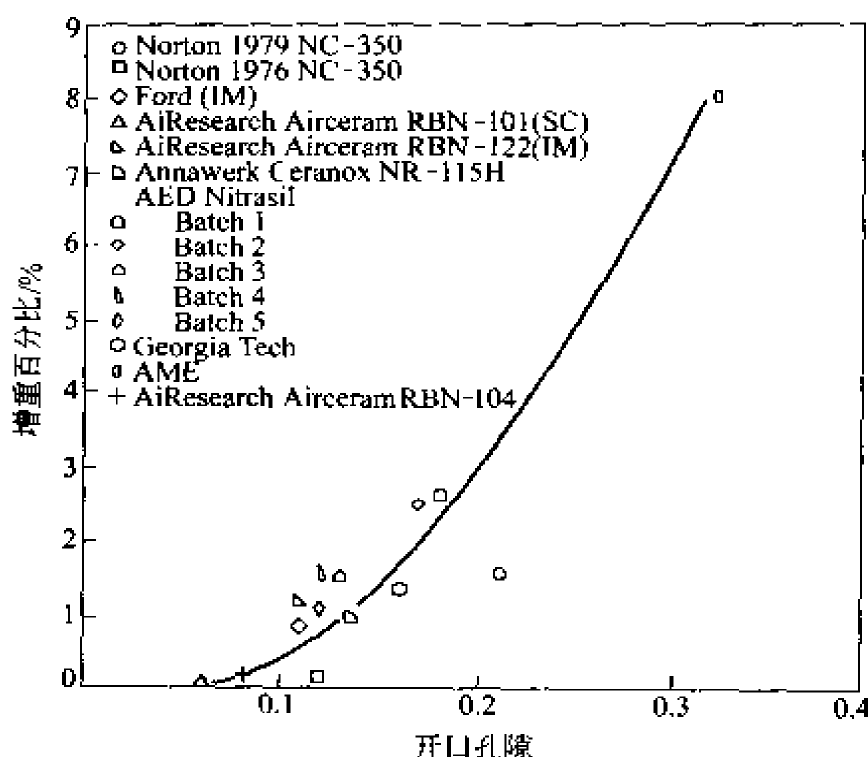


图 5-10 1400℃ RS-Si_3N_4 材料暴露在空气中1000h 的增重-孔隙关系

(参考文献[98],Noyes 出版社授权再版)

额外加入 4% SiO_2,还加入含量为 4%～6% 的 Y_2O_3、Ce_2O_3、La_2O_3、或者 Sm_2O_3 的无孔隙的烧结 Si_3N_4 作为烧结添加剂,放置在 700℃、1000℃和 1370℃空气气氛中长达 200h。所有这些烧结添加剂的反应产物都形成焦硅酸盐和方英石。添加 Y_2O_3 的氧化速率最低,而加入 Sm_2O_3 和 Ce_2O_3 的氧化速率最高。

方程式 5-34 的氧化反应重量变化在 1mol Si_3N_4 和 3mol SiO_2 之间,Horton[100]采用下列混合抛物线速率方程表示:

$$\Delta W^2 + A\Delta W = kt + c \tag{5-38}$$

式中,ΔW 是单位面积上的增重,t 是时间,A、k、c 为常数。因此动力学线性规律只有在形成非常薄的 SiO_2 膜时才能观察到,式 5-38 中左式第一项由于很小,忽略不计。Wang 等[101]指出 900℃、950℃、1000℃条件下,当在含 4% Y_2O_3 的氮化硅粉末上

形成的氧化层厚度小于 5nm 时，遵循线性规律；如果形成厚膜，式 5-38 中左式第二项可以忽略不计。粉末试样在各种气氛中氧化遵循下列规律：干燥的氧气 = 湿空气 = 2 倍干空气。氧化产物 1065℃ 下是无定形的，1125 ~ 1340℃ 为鳞石英。Franz 和 Langheinrich[102]报道在 1000℃、4h 条件下，无定形 CVD 氮化硅在湿氧气气氛中氧化大约是在干氧气气氛中的 4 倍。Horton 指出氧化反应中暴露的表面，由于小颗粒团聚形成大的附聚物，因此各种不同目数的固体颗粒具有相同的 BET 表面积。

B　在其他气氛中的反应

即使在纯氧或空气之外的环境中，氮化硅的腐蚀主要还是氧化。Jong 等[103]报道的研究工作就是一个很好的例子，他们研究了 HP 和 RS 材料在 1050℃ H_2 加 7% 或者 17% CO 混合气体以及在 1300℃ H_2 加 1% CH_4 和 0.5% H_2O 混合气体中的氧化行为。尽管这些试样中氧分压在 10^{-15}Pa 数量级，但在 H_2/CO 气氛中低温时仍会发生被动氧化，形成如图 5-11 所示的鳞石英表

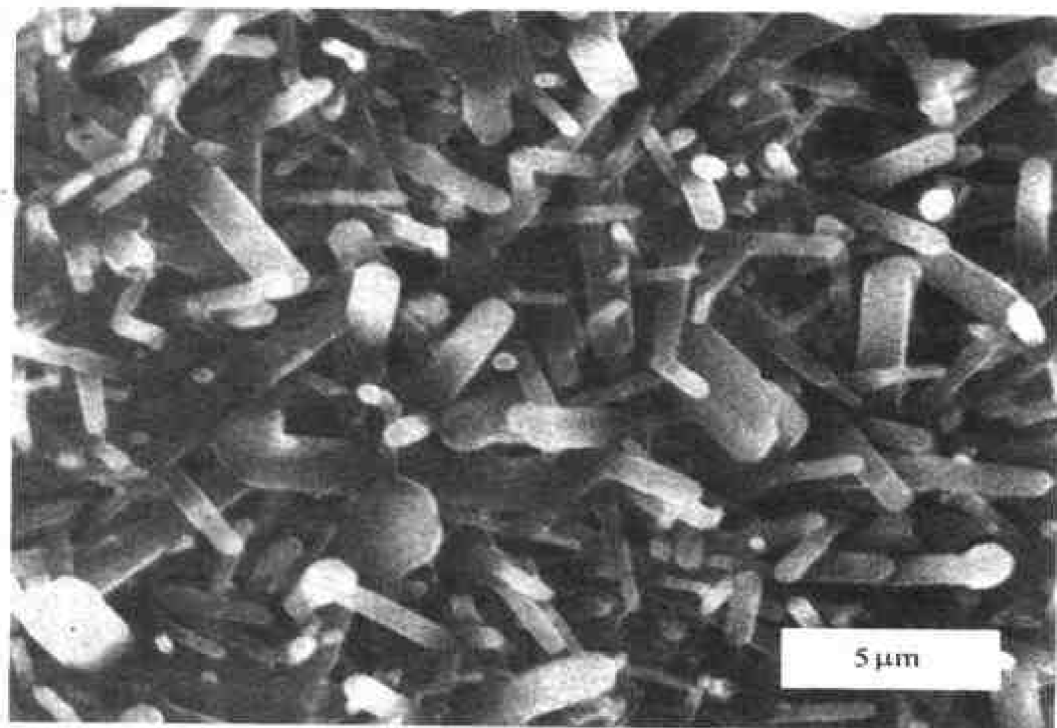


图 5-11　1050℃、5×10^{-14}Pa、1000h，Si_3N_4 表面形成鳞石英（放大 3600 倍）

层。在高温 H_2/CH_4+H_2O 气氛中氮化硅主动氧化产生 SiO，随后依 VLS 机理形成 SiC 纤维状结晶，这与在熔炉内部一样，其沉积在 Si_3N_4 表面上（图 5-12）。

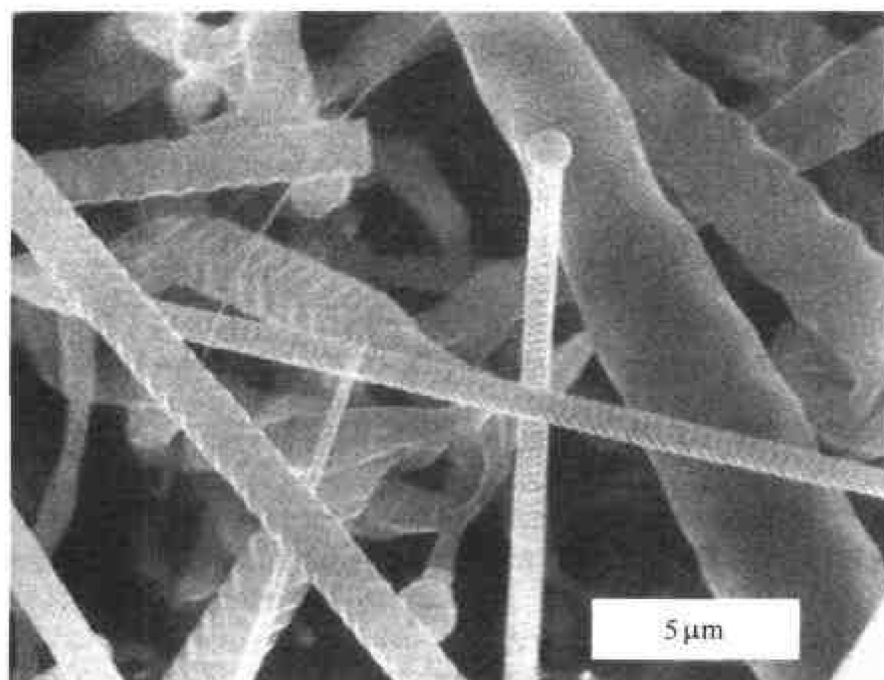


图 5-12 1300℃、1×10^{-15}Pa、100h，Si_3N_4 表面上沉积 β-SiC 纤维状结晶（放大 4300 倍）

在 1200～1300℃、$H_2S/H_2O/H_2$ 混合气体中，Oliveira 等[104]发现含 Y_2O_3 和 Al_2O_3（总含量在 10%～12%）的 HP 材料通过形成气体 SiO 和 SiS 而发生主动腐蚀。这些材料的主动腐蚀取决于试验温度和气体环境的成分。在 1300℃ 的干 H_2S/H_2 气氛中，Si_3N_4 试样外层未保护的多孔层中发现钇的硫氧化物。

在研究 CVD 和 HP 材料的氧化工作中，Kim 和 Moorehead[92]报道 1400℃ 氧化机理的变化取决于 H_2-H_2O 混合气体中水蒸气的分压。在非常低的水蒸气分压（10^{-7}MPa）条件下，CVD 材料中的 Si_3N_4 分解成硅和氮气。水蒸气的分压增加到 10^{-5}MPa 时发生如下反应：



$$Si_3N_4 + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow 3SiO_{(g)} + 2N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \qquad (5\text{-}39)$$

导致严重的失重。水蒸气含量高时失重要轻微些，推断可能是形成不连贯的 SiO_2 和/或 Si_2N_2O 层。相反，Choi 等[83]报道在惰性气体(He 或 Ar)中，CVD-Si_3N_4 对 H_2O 不敏感。他们的研究工作表明在湿氧气中的氧化速度比在干氧气中的氧化速度快，其原因在于水蒸气分压从 2kPa 增加到 80kPa，降低了活化能。他们认为是 OH 的分解作用使氧化硅中的 Si—O—Si 键断开。可能形成的气体反应产物(如 NO、NH 等)能够改变逆扩散动力学，因而抑制了氧化反应向内的扩散，轻微地改变了整个机理。

Kim 和 Moorehead[92]发现含 6% Y_2O_3 和 1.5% Al_2O_3 的 HP-Si_3N_4 的氧化同样取决于水蒸气压。低压范围内，HP 材料的失重大约是 CVD 材料的 3 倍，原因是相对于 CVD 材料，HP 材料颗粒更小，因而具有更大的反应表面积。在高水蒸气压条件下，颗粒大小引起的差异不明显，两种材料失重相差不大。

5.2.2.2 其他氮化物

氧化铝溶解在 β-氮化硅($Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$)中的固溶体组成一系列非常有趣的材料。希望这些材料的性能要比组成它们的那两种材料性能优越。一种改进是随氧化铝含量的增加氮化硅抗氧化性能增强，同时保持了纯氮化硅相的低热膨胀特性。前面已经提到样品表面氧化形成莫来石的增重行为遵循抛物线规律。Singhal 和 Lange[105]报道只有那些组成中氧化铝含量超过 20%的氮化硅才能形成莫来石，而当氧化铝超过 40%时有额外未知相形成。Chartier 等[106]制备了 $x=4$ 的硅铝氧氮聚合材料固溶体。在原来混合物中加入 14.05%的氧化钇，最终不加压烧结样品含 β-$Y_2Si_2O_7$ 和晶粒边缘形成玻璃相。在 1380℃ 以下氧化行为呈抛物线型，速度非常缓慢；高于 1380℃，氧化速度迅速加快并偏离抛物线。首先形成薄的铝硅酸盐膜，但随着发生金属离子(主要是钇)的迁移，金属离子与这层膜反应形成更复杂的硅酸盐。1400℃ 以下这层膜致密，随着温度升高膜逐渐变为多孔，失去保护作用。Chartier 等报道由于在晶粒边缘的相发生

选择性氧化,表面壳下肉眼可以观察到明显的浅灰暗带。

Wang等[107]研究了表达式为$LnAl_{12}O_{18}N$(Ln = La、Ce、Pr、Nd、Sm和Gd)的稀土-铝-氧氮类物质在700～1500℃范围内的氧化。700℃以上随温度升高发生明显的氧化。最初的反应取决于加入的稀土种类,但都经过几个中间阶段。大约1000℃产物为$LnAl_{11}O_{18}$和α-氧化铝。更高温度下根据稀土种类的不同,伴随$LnAl_{11}O_{18}$的消失或不消失形成$LnAlO_3$。在含铈的材料中,900℃形成CeO_2。在温度低到700℃,氧氮类的点阵常数(增加c/a比率)发生明显变化,这主要与最初的氧化有关。

AlN在电子陶瓷工业中是重要材料,一个重要实例是AlN少量氧化有利于应用。在该例子中,所形成的薄AlON保护层(1～2μm)有利于提高铜膜的附着力。Suryanarayana[108]发现AlN粉末在600～1000℃流动空气中被氧化,开始阶段遵循线性规律,随着氧化层的变化需要通过扩散使其进一步增长时遵循抛物线规律。相反,Abid等[109]发现1200℃空气中聚晶AlN形成的氧化层是α-Al_2O_3,低于800℃未观察到氧化。Dutta等[110]报道烧结聚晶AlN在20～200℃之间的氧化,从单个2～3nm大小的α-Al_2O_3颗粒到200℃下经过150h氧化形成50nm厚的膜。他们也解释了他们的数据与氮氧层的形成相一致,但根据计算低温下应形成α-Al_2O_3。其他研究表明形成氧氮是高温下形成氧化铝的中间步骤[111],McCauley和Corbin[112]报道,在温度为1800～2050℃时,流动氮气中AlON的稳定性介于Al_2O_3和AlN之间。

Montintin和Desmaison-Brut[113]报道,在450℃ TaN开始氧化生成Ta_2O_5。随温度升高,粉末反应产物致密,而Ta_2O_3的高体积膨胀在覆盖层产生压力,从而引起高压范围内的破坏和剥落。在氧气中、590～770℃之间,由于形成无保护性的Ta_2O_5,反应动力学呈现S形曲线规律。

Mukerji和Biswas[114]报道TiN/Al_2O_3复合物氧化动力学在高于820℃经过短时间(小于120min)抛物线阶段后呈现线性规

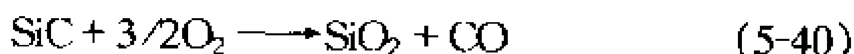
律。动力学从抛物线到线性的变化是由于 TiN 和 TiO_2 之间体积的差异，这种差异引起氧化层的膨胀形成裂纹，从而使得氧化继续进行。根据报道，820℃以上形成金红石取向附生在[211]和[101]方向优先生长；820～710℃之间不存在定向生长。Tampieri 和 Bellosi[115] 报道高于 900℃才能发生这种[211]和[101]方向定向生长。相对于 Mukerji 和 Biswas 的报道，Tampieri 和 Bellosi 认为 900～1100℃之间抛物线生长时间长达 1200min。这些差异一定是由于最初的材料和试验条件不同，因此作者们没有解释结果变化不同的原因。

据 Falk 和 Rundgren[116] 报道，含 30% ZrO_2（也含 3% Y_2O_3（摩尔分数））的 Si_3N_4 复合物在 1200℃时的氧化，表现为氧化锆颗粒分解。氧化首先发生在靠近氧化锆颗粒边缘，由于氧化锆释放出氮气而形成表面空穴，并在富含硅的空穴壁上进一步氧化。在 1800℃的热压下明显形成氧化钇含量不同的氧化锆，导致 1200℃、经 20min 氧化形成单斜氧化锆。短时间，仅观察到形成立方和四方氧化锆；经 2h 氧化后在氧化层上形成方英石。短时间的氧化被认为是提高机械强度的一种方法，而长时间氧化则导致复合物的瓦解。

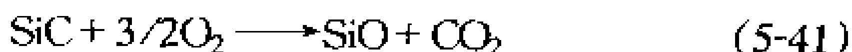
5.2.2.3　碳化硅

A　氧化反应

Ervin[117]描述了绿色六角形 SiC 粉末的氧化。Ervin 指出在低的氧分压下的氧化形成 SiO 气体，流动空气大气压下形成 SiO_2。控制步骤被认为是固体扩散有序 SiO_2 网络生长。下列反应代表碳化硅的氧化：



$$SiC + 3/2O_2 \longrightarrow SiO_2 + CO \tag{5-40}$$



$$SiC + 3/2O_2 \longrightarrow SiO + CO_2 \tag{5-41}$$

Jorgensen 等[118]假设 SiC 粉末上形成的 SiO_2 层的增长控制步骤可能是氧离子或者硅离子的扩散。根据他们的试验，分子

扩散的活化能太大，排除了 O_2、CO_2 和 CO 的可能性。Harris[119] 研究了 6H-α-SiC 的氧化，认为 1060℃ 温度下经 70h 氧化，(0001)碳面上的速率大约是硅面上的 7 倍。所有温度下，(0001)硅面上的薄氧化层生长均呈线性，而碳面上氧化层生长初始阶段动力学上呈线性，但当厚度超过 250nm 时转变成抛物线型。粉末样品在高温和/或长时间的氧化，氧化速率从抛物线型向线性转化，假设基于这样的事实：线性控制面的生长超过抛物线型面的生长。Ervin[117]、Jorgensen 等[120]、Costello 和 Tressler[121]建议高温下这种氧化速率的变化归功于氧化层从无定形向结晶型的转变。

据 Singhal[122]报道，认为在 SiC/SiO_2 界面上形成的 CO 气体的解吸是速率控制步骤；然而，Hinze 等[123]和其他许多研究人员认为控制步骤是氧气通过 SiO_2 层向内扩散的过程。Spear 等[124]根据他们的试验排除了 CO 的扩散作为控制步骤，试验表明氧化速度取决于氧的分压，SiC 和 Si 的氧化反应的活化能几乎相同。Fergus 和 Worrell[125]从文献报道的各种动力学相互矛盾的结果推论：矛盾在于 1400℃ 时扩散粒子从分子向离子转变。这一结果基于两种观察现象：一是高于 1400℃，CVD-SiC 上的非晶态氧化硅生长的活化能增大；其次是高于 1600℃ 的温度下方英石增长的活化能才增大。低温氧化变慢的原因在于有足够的时间允许氧化硅层的结晶化。

在分析各种可能的速率控制步骤时，Luthra[85] 推断界面反应和/或扩散过程是 SiC 氧化有限的特征。这主要基于以下事实：

(1) 氧化速率比纯硅要低；

(2) 氧化层中有气泡出现；

(3) 单晶的氧化速率取决于结晶方向；

(4) 比纯硅的活化能高(虽然 Spear 等[124]报道两者的活化能相似)。

因此上述所有事实除气泡出现外均与界面反应控制有关，

气泡出现的事实可以推断是一个混合控制的过程。Luthra 认为混合控制的速率规律要比线性和抛物线复杂得多。

Fox[126]报道，对于纯的单一的 CVD-SiC 和 Si_3N_4，在 1200～1500℃之间、干氧气流中氧化 100h 时，两种物质氧化速率相似。在氮化硅中任何添加剂都会影响氧化速率。通常增加添加剂或杂质均会导致加快氧化。氧化速率的加快原因在于添加剂在氧化层中的迁移，因而降低了黏性，增强了氧化剂向 SiC/SiO_2 界面的扩散。Fergus 和 Worrell[125]报道，添加 0.5％的硼对烧结 α-SiC 氧化速率没有明显影响。

可以理解，关于 SiC 的主动氧化的研究没有被动氧化研究的透彻，然而应该记住氧分压在 SiC 表面低到某些临界值，可能发生主动氧化生成 SiO 气体。不是所有的报道文献都同意该观点。各种关于这种转变的报道差异在于试验用 SiC 材料的不同和所采用的试验条件的不同。在被动氧化向主动氧化转变中氧分压随通过体系总气流量的增大而减少[127]。这是增大气流降低了气体边缘层厚度的结果。Narushima 等[127]认为体系总的气压也能影响试验结果，原因在于低压时分子气流的存在和高压时黏滞气流的存在，从而改变气体扩散现象。因此主动氧化中速率控制机理是氧气通过气体边缘层的扩散，气体边缘层的性质在氧化过程中起重要作用。如果试验是在很高的流速和很低的压力下进行，即 Rosner 和 Allendorf[128]的工作，速率控制步骤不再是氧气通过气体边缘层的扩散，而是气体到达和离开表面的动力学过程。根据一些研究者的工作，Vaughn 和 Maahs[82]对主动-被动转化的决定因素做了归纳，如图 5-13 所示。各种报道的转化差异可能在于气体流速的不同和试验用 SiC 材料的差异。

SiC 纤维和纤维状结晶的氧化与其他类型的 SiC 相反。不仅在于根据纤维和纤维状结晶的化学成分(含 C、SiO_2 杂质)和结构(含不止一种的异构体)因发生腐蚀而降解，而且还在于与其他类型相比相同重量条件下有更大的表面积/体积比，因而加

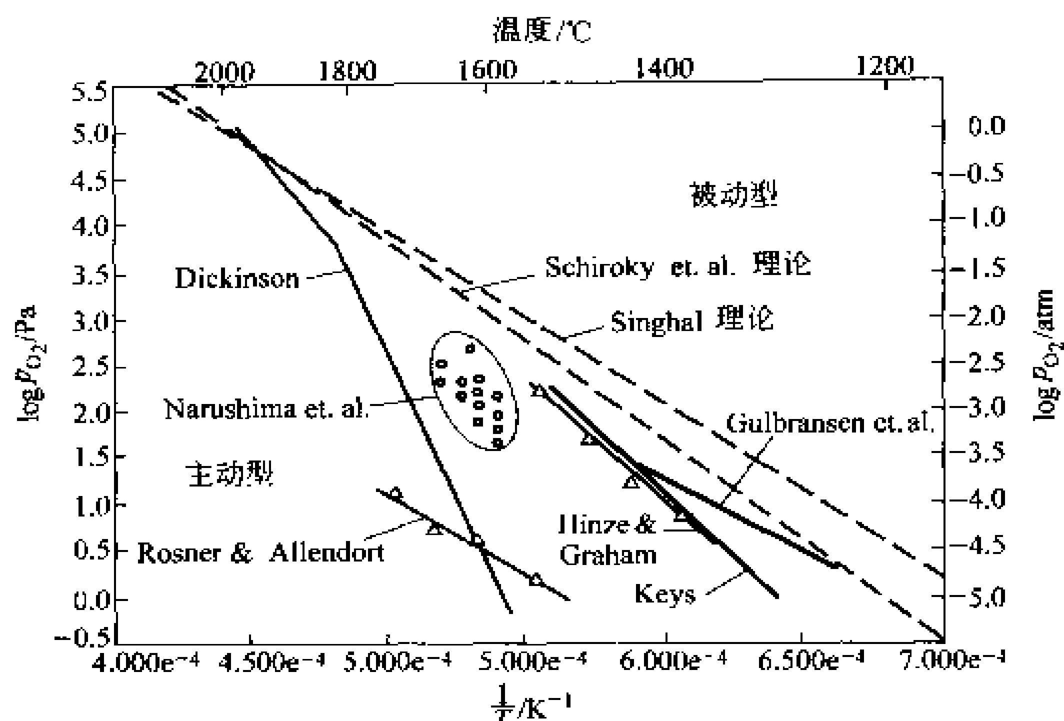


图 5-13 SiC 氧化主动-被动转化的数据

（参考文献[82]；美国陶瓷学会授权重印）

快反应速率。从聚碳硅烷聚合物前体生产的 SiC 纤维通常含过量的碳、氧化硅和一些结合的氮气。Jaskowiak 和 DiCarlo[129]报道了在 1000～2200℃ 范围内、0.1MPa、138MPa 氩气和真空(10^{-9}MPa)条件下 SiC 的失重行为。虽然大约在 1250～1550℃高内压延缓了初始阶段的失重，但 SiC 还是通过形成 SiO 发生了主动氧化。Wang 等[130]通过 XPS 分析和 X 射线光电子能谱，在低温（600℃、700℃ 和 800℃）下线性范围内时间少于 4h 条件下，测量出 SiC 纤维状结晶的氧化层厚度为 2～10nm。

文献中报道的大量氧化速率和活化能综合了一种或多种因素，包括：

(1) 降低反应面积加快氧化（一些情况但不是所有情况下都考虑了）；

(2) 研究材料的差异（α、β 或无定形）；

(3) 密度和孔隙度的不同；

(4) 原先存在的表面氧化物量的不同;

(5) 形成的氧化层的差异(晶体、无定形或液体);

(6) 添加剂和杂质的量以及类型的不同。

B 含碳化硅复合物的氧化

含碳化硅复合物的氧化与上述讨论相似,然而氧化反应的产物能够与基体反应形成其他相和/或改变反应的动力学规律。Borom 等[131]报道 1310~1525℃之间含 30% SiC(体积分数)的莫来石复合物的氧化,遵循抛物线规律,形成一层莫来石反应层和由于CO 释放造成的含气泡的无定形铝硅酸盐相。Luthra 和 Park[132]与 Hermes 和 Kerans[133]分别报道了相似的结果。根据基体由莫来石改变为锶-铝硅酸盐($SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)相,Borom 等指出碱土金属阳离子的存在使氧化速率提高了一到两个数量级,他们假设由于硅酸盐玻璃中形成非键结合的氧,允许更高的传输速率。

Borom 等[134]报道含 21% SiC(体积分数)的氧化铝复合物在 1530℃氧化 150h 形成反应区域,该区域含莫来石和由于形成 CO 而含气泡的无定形铝硅酸盐相。SiC 氧化形成的 SiO_2 与氧化铝基体反应形成莫来石。形成硅酸盐对于氧化铝外层完全充分转化成莫来石是非常重要的[131]。如果不能充分形成氧化硅,可能就会形成分层的刚性壳。太多的氧化硅在氧化铝底层上形成含莫来石和氧化硅的壳层,该层由于热循环过程中膨胀不匹配造成分层。莫来石基体要比氧化铝好,由于含莫来石壳层和底层兼容,因而形成一层保护层。

Baudin 和 Moya[135]报道一种含 18.5% SiC(体积分数)的莫来石(40%(体积分数))、氧化铝(26%(体积分数))、氧化锆(12%(体积分数))和尖晶石(3.5%(体积分数))复合物,在 1200℃、1300℃和 1400℃空气中被动氧化。800℃和 900℃没有重量变化,至少 1000℃和 1100℃才有明显重量变化。在 1200℃和 1300℃与莫来石、氧化铝和氧化锆一同形成的氧化层中含堇

青石。在1400℃,同多孔的无定形相一起检测出莫来石和锆石。硅石氧化产物显然与存在的自由氧化铝和氧化锆反应形成额外的莫来石和锆石。

Hermes和Kerans[133]发现含30%SiC(体积分数)的尖晶石基体复合物在空气中加热到1250℃,镁扩散到表面要比在致密尖晶石上面铝或硅形成MgO外层的速度快。伴随氧的化学势梯度,混合氧化物(如尖晶石)分层就是一个例子。镁和铝的扩散要比氧在金属中从低氧分压到高分压扩散的速度快。内部第三层由多孔的堇青石组成。壳层不含SiC。在1450℃,无保护性的壳层本质是一层由堇青石和尖晶石小颗粒组成的多孔层。

C 在其他气氛中的反应

McKee和Chatterji[20]报道,在900℃ SiC暴露在纯H_2、纯N_2或含H_2-2% H_2S气体环境中没有氧化。在H_2-H_2S混合体系中,没有证据表明发现了硫化物。在N_2-2%SO_2混合体系中氧分压为10^{-5}Pa,观察到主动氧化。添加5%CH_4到N_2-2%SO_2混合体系中,观察到初始阶段(第1个小时)迅速失重,推断可能是形成了挥发性的SiS。

1300℃ SiC在5%H_2/H_2O/Ar混合气体中发生反应,Jacobson等[136]预测可能在三个区域之一:被动氧化、主动氧化或者根据混合气体中,由于水含量的不同发生碳选择性迁移。在主动氧化区域(氧分压在10^{-17}~10^{-21}Pa之间),报道气相扩散(如水向SiC迁移)是速度控制步骤。在碳迁移区域(氧分压小于10^{-21}Pa),发现杂质铁与存在的自由硅反应形成硅化铁。

Maeda等[137]研究了几种SiC材料在1300℃时于1%~40%水蒸气(体积分数)的湿空气流中历时100h的氧化。他们发现水蒸气极大地加快了SiC的氧化,水蒸气含量与增重之间呈线性关系。根据Readey[138]的报道,在1400~1527℃之间,气压为10^{-6}~10^{-3}MPa的含水蒸气的氢气气氛中SiC主动氧化(如失重)。在水蒸气气压高的情况下,反应产物中有SiO_2生成,但主

动氧化继续进行，原因在于 SiO_2 被氢气还原成 SiO。发生的反应如下列方程式所示：



$$SiC_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow SiO_{2(s)} + CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \quad (5\text{-}42)$$



$$SiO_{2(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow SiO_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad (5\text{-}43)$$

Pareek 和 Shores[139]指出在水蒸气中添加碱性蒸气使氧化反应加速。他们研究了在 1300～1400℃ 历时 42h 条件下在含少量 K_2CO_3 和 K 蒸气的干 CO_2-O_2(9:1)混合气流中 α-SiC 的氧化。在一些试验中添加水蒸气，而在试验中蒸气颗粒却是 KOH。Pareek 和 Shores 发现：钾含量少时生长规律呈抛物线型，钾高含量条件下遵循线性规律，当同时含少量水蒸气时(如 KOH 蒸气)介于抛物线和线性之间，预示可能从一种规律向另一种规律转变。在水蒸气含量中等或更高钾含量条件下，氧化反应动力学重新遵循线性规律。含有钾蒸气的气氛加快了氧化速度，可能是增大了氧化剂通过含溶解了钾的氧化层的迁移率，尽管报道的 225～463kJ/mol活化能要比预测的氧在氧化硅中扩散活化能 115 kJ/mol 高。大多数试验条件下壳层是由方英石组成。在更高的钾含量和更高温度条件下，壳层足以在试样上流动。

Federer[140]研究了 1200℃ 条件下，含 1% NaCl 溶液蒸气的空气对载荷下的烧结 α-SiC 的影响。他报道在平均载荷大约 150h，由于形成硅酸钠熔融反应层导致过早失效。同样材料暴露在 1200℃ 空气中，相同载荷可以持续保持至少 1500h 不失效。相似的试验还有，Federer[141]将几种类型的 SiC 材料暴露在 1200℃ 含硫酸钠和水蒸气流动空气中。在这些试验中 Federer 报道含鳞石英反应层嵌在硅酸钠液体中。氧通过该液体的扩散增强，从而使得腐蚀持续进行。除了叙述在 SO_3 低分压下硫酸钠与氧化硅分压外，Jacobson 和他的合作者[55～60]没有给出 SO_3 气体对腐蚀的影响。

Park 等[142]研究了烧结 α-SiC 在含 2% 氯(体积分数)和不同氧含量(0、1%、2%、4%(体积分数))氩气中的腐蚀，温度分别为

900℃、1000℃和1100℃。他们推断少量的氧对碳形成CO主动腐蚀是必要的，从而加速硅形成$SiCl_4$（或$SiCl_3$）。挥发性SiO也可能形成。在1000℃，随氧含量的增加主动腐蚀速度加快。1000℃、2%O_2（体积分数）条件下，无定形SiO_2开始形成，甚至在1100℃依然没有保护性。

5.2.2.4 其他碳化物

除碳化硅外，可能最重要的碳化物就是碳化钨。这种材料最重要的应用是作为硬质合金的切削工具。钛、钽和铌的碳化物用来作为WC的合金添加剂。添加TiC的WC切削工具可以形成氧化钛表层从而极大地提高工具的耐磨性能。而当WC氧化时形成挥发性的WO_3对磨损没有保护作用。

大多数关于TiC氧化的研究相当陈旧，但各种研究工作也有共识。Stewart和Cutler[143]发现低于400℃形成的氧化层是锐钛矿，高于600℃是金红石。单晶研究表明，在1000℃(100)和(110)面之间的氧化没有区别。在低温(752～800℃)时，氧化速率取决于氧分压的1/6次方；而在高温下取决于氧分压的1/4次方。氧化的真实机理显然是最初的近似抛物线规律向长时间的近似线性规律转变的混合。

根据Borom等[131]的报道，在1500℃含25%TiC(体积分数)的氧化铝基体的复合物的氧化，反应产物是Al_2TiO_5。这个反应伴随30%(体积分数)的体积膨胀，引起氧化反应产物层的分层。

ZrC虽然有一些非常优异的特性，但由于易氧化，在高温下(高于450℃)其使用受到限制。Shimada和Ishii[144]报道了低温下(380～550℃之间)ZrC粉末的氧化。根据他们的报道，在300℃ ZrC于0.66～39.5kPa之间的任何氧分压下都会开始氧化，完全氧化在不同温度下取决于氧分压。Shimada和Ishii认为形成碳氧化合物$Zr(C_xO_{1-x})$的初始氧化速度非常迅速。初始氧化之后，大约在470℃时其氧化机理发生改变，作为反应产物形成立方氧化锆的同时，伴随着产生微裂纹。低于470℃ ZrC

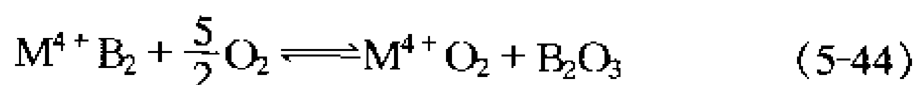
颗粒氧化的边缘有选择性电子衍射，显示出立方 ZrO_2 晶核，但通过 XRD 没有观察到。在低温下，当反应完成 75% 时，发现碳以六边形钻石形式存在。高温下，六边形钻石也可在反应开始阶段产生(反应完成 40%)。

Arun 等[148]报道了在 1273K 3 种碳化物抗氧化能力的顺序：TiC>HfC>ZrC。当被热压结合在一起形成 TiC-ZrO_2、ZrC-ZrO_2、HfC-HfO_2 复合物时，这些材料氧化速度增大很多。Arun 等也报道了不采用 Al_2O_3，而是和 ZrO_2 结合，TiC 更易氧化。

碳化硼的化学稳定性非常好。高于 2600℃ 会分解成硼气体和固体碳[145]。B_4C 在大约 600℃ 开始氧化形成 B_2O_3 膜，空气中的湿气将温度降低到 250℃。氯与 B_4C 在 1000℃ 反应生成 BCl_3 和石墨。

5.2.3　硼化物

几种二硼化物相当引人注目，这是因为它们的高熔点和在评价温度下的高强度。可能最引人注目的就是 TiB_2，当然 ZrB_2、HfB_2、NbB_2、TaB_2 也很有趣。这些物质受到重视在于它们相对于其他二硼化物具有高稳定性。与碳化物、氮化物一样，二硼化物也有不受欢迎的氧化特性。二硼化物的氧化产物通常是形成 B_2O_3 和金属氧化物：



$$M^{4+}B_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightleftharpoons M^{4+}O_2 + B_2O_3 \tag{5-44}$$

高于 1100℃时 B_2O_3 气化，并在高温时导致多孔反应层。低温下，B_2O_3 熔化(T_m=490℃)，作为内层的金属氧化物表面形成一层玻璃态物质[146]。

当这些二硼化物作为氧化物基体特定的增强剂时，依据氧化物基体的不同可能发生各种反应。在研究空气中于 1650℃、1850℃、2050℃ 温度下热压复合物的氧化工作中，Vedula 等[146]报道在氧化锆基体中，氧化二硼化物形成的四价钛进人溶液中，

溶入氧化锆，而 B_2O_3 挥发。在真空中于 1600℃进行的氧化钇基体试验中，他们发现明显反应，但由于缺乏公开的相平衡数据因而不能确定反应确切的性质。在热压氧化铝基体的复合物过程中，加热时二硼化物氧化生成的 B_2O_3 与氧化铝反应形成低熔点液体。随后，在真空中加热到 1600℃，引起氧化铝和氧化钛反应形成钛酸铝中间产物。

在研究二硼化钛烧结时，Walker 和 Saha[147]报道了下列反应：



$$TiB_2 + 2CO_2 \longrightarrow TiC + B_2O_3 + CO \tag{5-45}$$



$$TiB_2 + 3CO \longrightarrow TiC + B_2O_3 + 2C \tag{5-46}$$

这些反应叠加，则过量的 CO_2 或 CO 会使 TiC 氧化形成 TiO_2。Davies 和 Phennah[149]指出 TiB_2 与 CO_2 反应除形成 TiO_2 和 B_2O_3 外，还形成硼酸钛。

由于形成附着性能很好的硼硅酸盐膜，所以六硼化硅抗氧化性能要比上述讨论的二硼化物强。

5.2.4 硅化物

Fitzer[150]报道根据温度和氧分压的不同，$MoSi_2$ 的氧化有几种机理。初始阶段仅有 MoO_3 生成，但它具有挥发性，从而形成 SiO_2。$MoSi_2/SiO_2$ 界面上氧分压的降低，仅允许硅继续氧化。在非常高的温度（高于 1200℃）和低的氧分压（小于 10^{-1}Pa）条件下，只要表面上硅含量足够，就会发生主动氧化生成挥发性一氧化硅。在低氧压条件下，由于硅与氧的亲和力比钼大，发生硅选择性氧化。硅选择性氧化形成 Mo_5Si_3 下层。在中等高温（大约 1000℃）和高氧压（约 10^3Pa）条件下，形成挥发性氧化钼从而生成 SiO_2 保护层。在氧化钼挥发过程中，随温度升高，多孔 SiO_2 层快速氧化。低温条件下，氧化钼没有挥发而是作为固态反应产物存在，连续的氧化硅层不可能形成。在低于 600℃ 下会发生这种情况，被称为中毒，从而导致整个材料的破坏。

Borom 等[134]报道了在 1500℃、历时 6h，分散在莫来石基体

中的 $MoSi_2$(8%(体积分数))的氧化。在低氧分压条件下，与Fitzer 的报道相似，在靠近表面 $MoSi_2$ 中的 Si 发生选择性氧化，留下金属钼和氧化硅分散在莫来石基体中的一个区域。添加氧化硅到这一区域可以增加光学透明度，通过光学显微镜观察，这一现象非常明显。随氧分压升高，这一过程向表面发展。钼首先氧化成 MoO_2，随后氧化成 MoO_3。因为形成的 MoO_3 有挥发性，机械地促使硅酸铝液体向表面流动。各个区域内均有莫来石存在，然而由于发生其他反应，晶体大小和数量有所不同。因此，$MoSi_2$-莫来石复合物的氧化初始阶段表现为增重然后转变为失重。

在先前的研究中，Borom 等[131]报道了 1520℃ $MoSi_2$(10%(体积分数))分散在氧化铝基体中的氧化，所形成的莫来石反应层和 MoO_3 完全挥发掉。他认为这一反应层包含相互连接的网状多孔，以便 MoO_3 逃逸，但并没有给出这种多孔性的证据。据报道没有保护性的莫来石层生成过程中，动力学生长呈线性。莫来石反应层中大约每 200μm 间隔就有轻微的膨胀，出现独特的密度(孔隙度)变化现象。报道的这两种现象都是由于反应过程中的体积变化和相冷却过程中的膨胀不匹配而造成的。

5.2.5 超导体

众所周知，123 在 CO_2 和水蒸气中不稳定会发生反应与 $BaCO_3$ 和 $Ba(OH)_2$ 生成焓大有关，分别为 − 269.2kJ 和 − 148.0kJ。Davison 等[151]报道当 123 在水中 48h 就生成 $BaCO_3$。Yan 等[152]报道 123 暴露在 85℃、相对湿度 85% 的气氛中 90min 就生产 $Cu(OH)_2$。Fitch 和 Burdick[153]报道 123 暴露在 80℃、相对湿度 100% 的气氛中 15min～24h 后生成 Y_2BaCuO_x、$BaCO_3$、CuO、$Cu(OH)_2$，还可能生成 $Y(OH)_3$ 和 BaO。Fitch 和 Burdick 注意到他们的试样有明显的体积膨胀，推断钡首先被浸出，然后与 CO_2 气体反应在表面形成 $BaCO_3$。

5.3 固态腐蚀

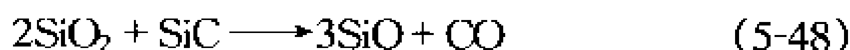
各种材料对石墨的稳定性就是一种很好的固体-固体反应的例子。在这类反应中，至少有一种产物是气体。Klinger 等[154]报道了一些难熔氧化物与石墨反应稳定性增加的顺序：TiO_2、Al_2O_3、ThO_2、MgO、$MgAl_2O_4$、SiO_2、BeO。

5.3.1 氧化硅

Miller 等[155]指出碳与 SiO_2 反应形成中间相 SiC，随即 SiC 与 SiO_2 反应生成气相 SiO。反应方程式如下：



$$SiO_2 + 3C \longrightarrow SiC + 2CO \quad (5\text{-}47)$$



$$2SiO_2 + SiC \longrightarrow 3SiO + CO \quad (5\text{-}48)$$

他们指出在存在的铁和 1000℃ 下这些反应非常迅速，铁在 SiO_2 被 SiC 还原的反应中起到催化剂的作用，这些反应引起耐火硅酸盐在煤气化的气氛中失效。

商业玻璃熔炉中过去发生的可能最严重的反应是 SiO_2 和氧化铝或含氧化铝的难熔盐之间的反应。高温下，这两种材料直接接触生成一种莫来石形的界面。该反应物质体积的膨胀，导致两种原始材料的分离。现代熔炉中，采用中间材料如锆石可以防止这种有害反应的发生。

5.3.2 氧化镁

在基础耐火材料领域里，MgO 气化非常重要，主要是通过蒸发冷凝形成富含 MgO 的区域，并具有高孔隙度。一定范围的高孔隙度引起材料力学性能的降低，导致材料开裂或破碎。MgO 的蒸发冷凝在作为熔渣辅助物的(见 5.2.1.1 部分)氮化硅中也会发生。

在富含 MgO 的耐火材料中，已经发现耐火材料中的 C 能与 MgO 反应生成 Mg 蒸气，反应式如下：



$$C_{(s)} + MgO_{(s)} \longrightarrow Mg_{(s)} + CO_{(g)} \tag{5-49}$$

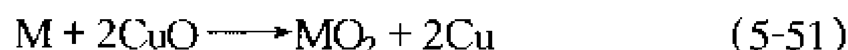
Mg 蒸气形成耐火材料的活性面能够与炉渣中的 FeO 按下列方程式反应生成熔融铁和高密度 MgO 层：



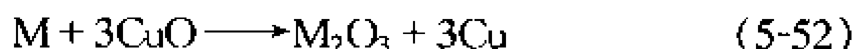
$$Mg_{(g)} + FeO_{(l)} \longrightarrow Fe_{(l)} + MgO_{(s)} \tag{5-50}$$

5.3.3　超导体

已有报道，$YBa_2Cu_3O_x$（123）超导材料（$x = 6.5 \sim 7.0$）与多种材料接触发生反应和/或分解，这已成为研究者和 123 材料产品拥有者所面临的问题。Williams 和 Chandhury 已经开始进行可能与 123 发生反应的各种材料的热力学研究。根据 CuO 的反应热 −77.7kJ/mol 和下列方程式：



$$M + 2CuO \longrightarrow MO_2 + 2Cu \tag{5-51}$$



$$M + 3CuO \longrightarrow M_2O_3 + 3Cu \tag{5-52}$$

他们报道 Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au 和 Hg 等 9 种元素不会与 CuO 反应，大部分也不会与 123 反应。Murphy 等[38]报道 123 与 Ag 不反应，与 Au 微弱反应。

超导材料潜在的应用是在半导体基片上形成薄膜，而最广泛使用的半导体基片材料硅与 123 反应。分析各种相平衡表面：$BaSi_2O_5$ 不与 123 反应，在 BaO-Y_2O_3-CuO-SiO_2 四元体系中，这两种物质形成稳定的连接。因此，硅酸钡可以作为产品或在半导体基片上形成薄膜过程中的缓冲层。

Mikalsen 等[158]报道 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系的超导薄膜与 MgO 基片不反应，甚至在 850℃ 退火 30min 也不反应。然而 Al_2O_3 上的薄膜发生反应，变为绝缘和透明。Abe 等[159]和 Ibara 等[160]已报道熔融的 $BiSrCaCu_2O_x$ 或 $BiPb_ySrCaCu_2O_x$ 与氧化铝坩埚反应，污染了他们的样品。

5.3.4　铂

由于铂金属在研究和生产设备中广泛应用，各种耐火氧化

物与铂的反应显得非常重要。Ott 和 Raub[161]报道在耐火氧化物被 H_2、C、CO 和有机物蒸气还原反应中，铂作为还原剂。这些反应甚至在 600℃低温下就能发生，由于铂和金属氧化物的亲和力形成金属间化合物和固溶体。

参考文献

1 K.H. Sandhage and G.J. Yurek, "Indirect Dissolution of $(Al,Cr)_2O_3$ in CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) Melts", J. Am. Cer. Soc., 74 (8) 1941-54 (1991).

2 Y. Oishi, A.R. Cooper, Jr., and W.D. Kingery, "Dissolution in Ceramic Systems: III, Boundary Layer Concentration Gradients", J. Am. Cer. Soc., 48 (2) 88-95 (1965).

3 J.A. Bonar, C.R. Kennedy, and R.B. Swaroop, "Coal-Ash Slag Attack and Corrosion of Refractories", Cer. Bull., 59 (4) 473-8 (1980).

4 K.H. Sandhage and G.J. Yurek, "Indirect Dissolution of Sapphire into Calcia-Magnesia-Alumina-Silica Melts: Electron Microprobe Analysis of the Dissolution Process", J. Am. Cer. Soc., 73 (12) 3643-9 (1990).

5 K.H. Sandhage and G.J. Yurek, "Indirect Dissolution of Sapphire into Silicate Melts", J. Am. Cer. Soc., 71 (6) 478-89 (1988).

6 R.A. McCauley, unpublished data (1975).

7 J.P. Hilger, D. Babel, N. Prioul, and A. Fissolo, "Corrosion of AZS and Fireclay Refractories in Contact with Lead Glass", J. Am. Cer. Soc., 64 (4) 213-20 (1984).

8 M. Matsushima, S. Yadoomaru, K. Mori, and Y. Kawai, "A Fundamental Study on the Dissolution Rate of Solid Lime into Liquid Slag", Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 17, 442-9 (1977).

9 J. L. Bates, "Heterogeneous Dissolution of Refractory Oxides in Molten Calcium-Aluminum Silicate", J. Am. Cer. Soc., 70 (3) C55-7 (1987).

10 M. Umakoshi, K. Mori, and Y. Kawai, "Corrosion Kinetics of Refractory Materials in Molten CaO-FeO-SiO_2 Slags", Kyushu Daigaku Kogaku Ih., 53, 191-7 (1980).

11 G. Bonetti, T. Toninato, A. Bianchini, and P.L. Martini, "Resistance of Refractories to Corrosion by Lead-Containing Glasses", Proc. Brit. Ceram. Soc., 14, 29-40 (1969).

12 H. Clauss and H. Salge, "Electron Micro-Probe Analysis of the Dissolution Behavior of Fusion Cast Tank Blocks", Glastech. Ber., 47 (7-8) 159-81 (1974).

13 M. Derobert, "Microscope and X-ray Diffraction Identification of Crystalline Phases in Refractories and Their Corrosion Products in Glass Tanks", Bull. Soc. Fr. Ceram., 109, 31-6 (1975).

14 T. Lakatos and B. Simmingskold, "The Influence of Constituents on the Corrosion of Pot Clays by Molten Glass", Glass Technology, 8 (2) 43-7 (1967).

15 T. Lakatos and B. Simmingskold, "Influence of Viscosity and Chemical Composition of Glass on its Corrosion of Sintered Alumina and Silica-Glass", Glastek. Tidskr., 26 (4) 58-68 (1971).

16 E.A. Thomas and W.W. Brock, "A Post-Mortem Examination of Zircon and Bonded Alumina-Zirconia-Silica Paving", Proc. 10th International Congress on Glass, Cer. Soc. Japan, No.2 Refractories & Furnaces, 2-9 to 2-19, 9 Jul (1974).

17 A. Muan, "Thermodynamics Aspects of the Application of Ceramics/Refractories in Advanced Energy Technologies", in Ceramics in Advanced Energy Technologies, (H Krockel, M. Merz, O. Van der Biest, eds) D. Reidel Pub. Co., Dorrecht, 1984, pp 348-66.

18 R.L. Tsai and R. Raj, "Dissolution Kinetics of β-Si_3N_4 in an Mg-Si-O-N Glass", J. Am. Cer. Soc., 65 (5) 270-4 (1982).

19 M.K. Ferber, J. Ogle, V.J. Tennery, and T. Henson, "Characterization of Corrosion Mechanisms Occurring in a Sintered SiC Exposed to Basic Coal Slags", J. Am. Cer. Soc., 68 (4) 191-7 (1985).

20 D.W. McKee and D. Chatterji, "Corrosion of Silicon Carbide in Gases and Alkaline Melts", J. Am. Cer. Soc., 59 (9-10) 441-4 (1976).

21 B.E. Deal and A.S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon", J. Appl. Phys., 36 (12) 3770-8 (1965).

22 F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold Publishers, London, 1970.

23 H.F.W. Taylor, "Mineralogy, Microstructure, and Mechanical Properties of Cements", Proc. Br. Ceram. Soc., 29, 147-63 (1979).

24 H.M. Jennings, "Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate", J. Am. Cer. Soc., 69 (8) 614-8 (1986).

25 J.D.C. McConnell, "The Hydration of Larnite (β-Ca_2SiO_4) and Bredigite (β'-Ca_2SiO_4) and the Properties of the Resulting Gelatinous Mineral Plombierite", Mineral. Mag., 30, 672-80 (1955).

26a Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 6, Scientific Basis for Nuclear Waste Management IV, S.V. Topp (ed), North-Holland, NY, 1982.

b Vol. 11, ... V, W. Lutze (ed), MRS, Pittsburgh, Pa., 1982.

c Vol. 15, ... VI, D.G. Brookins (ed), MRS, Pittsburgh, Pa., 1983.

d Vol. 26, ... VII, G.L. McVay (ed), MRS, Pittsburgh, Pa., 1984.

e Vol. 44, ... VIII, C.M. Jantzen, J.A. Stone, and R.C. Ewing (eds), MRS, Pittsburgh, Pa., 1985.

f Vol. 50, ... IX, L.O. Werme (ed), MRS, Pittsburgh, Pa., 1986.

g Vol. 84, ... X, J.K. Bates and W.B. Seefeldt (eds), MRS, Pittsburgh, Pa., 1987.

h Vol. 112, ... XI, M.J. Apted and R.E. Westerman (eds), MRS, Pittsburgh, Pa., 1988.

i Vol. 127, ... XII, W. Lutze and R.C. Ewing (eds), MRS, Pittsburgh, Pa., 1989.

j Vol. 176, ... XIII, V.M. Oversby and P.W. Brown (eds), MRS, Pittsburgh, Pa., 1989.

k Vol. 212, ... XIV, T. Abrajans, Jr. and L.H. Johnson (eds) MRS, Pittsburgh, Pa., 1991.

27 Advances in Ceramics Vol 8: Nuclear Waste Management, G.G. Wicks and W.A. Ross (eds), Am. Cer. Soc., Columbus, Ohio, 1984, 746pp.

28 Advances in Ceramics Vol 20: Nuclear Waste Managment II, D.E. Clark, W.B. White, and A.J. Machiels (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, Ohio, 1986, 773pp.

29 Ceramic Transactions Vol 9: Nuclear Waste Management III, G.B. Mellinger (ed), Am. Cer. Soc., Westerville, Ohio, 1990, 595pp.

30 Ceramic Transactions Vol 23: Nuclear Waste Management IV, G.G. Wicks, D.F. Bickford, and L.R. Bunnell (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, Ohio, 1991, 799pp.

31 T. Sato, S. Sato, and A. Okuwaki, "Corrosion Behavior of Alumina Ceramics in Caustic Alkaline Solutions at High Temperatures", J. Am. Cer. Soc., 74 (12) 3081-4 (1991).

32 L.P. Wilding, N.E. Smeck, and L.R. Drees, "Silica in Soils: Quartz, Cristobalite, Tridymite, and Opal", Chp. 14 in Minerals in Soil Environments, R.C. Dinauer (Mngr. ed.), Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 1977, pp. 471-552.

33 M. Schnitzer and H. Kodama, "Reactions of Minerals with Soil Humic Substances", Chp. 21 in Minerals in Soil Environments, R.C. Dinauer (Mngr. ed.), Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 1977, pp. 741-70.

34 D-T. Liang and D.W. Readey, "Dissolution Kinetics of Crystalline and Amorphous Silica in Hydrofluoric-Hydrochloric Acid Mixtures", J. Am. Cer. Soc., 70 (8) 570-7 (1987).

35 G.D. Guthrie, Jr., "Biological Effects of Inhaled Minerals", Amer. Mineral., 77 (3/4) 225-43 (1992).

36 L.A. Hume and J.D. Rimstidt, "The Biodurability of Chrysotile Asbestos", Amer. Mineral., 77 (9/10) 1125-8 (1992).

37 M. Yoshimura, T. Hiuga, and S. Somiya, "Dissolution and Reaction of Yttria-Stabilized Zirconia Single Crystals in Hydrothermal Solutions", J. Am. Cer. Soc., 69 (7) 583-4 (1986).

38 D.W. Murphy, D.W. Johnson, Jr., S. Jin, and R.E. Howard, "Processing Techniques for the 93°K Superconductor $Ba_2YCu_3O_7$", Science, 241, 19 August, 922-30, 1988.

39 S. Myhra, D. Savage, A. Atkinson, and J.C. Riviere, "Surface Modification of Some Titanate Minerals Subjected to Hydrothermal Chemical Attack", Am. Mineral., 69 (9/10) 902-9 (1984).

40 T. Kastrissios, M. Stephenson, and P.S. Turner, "Hydrothermal Dissolution of Perovskite: Implications for Synroc Formulation", J Am. Cer. Soc., 70 (7) C144-6 (1987).

41 W.J. Buykx, K. Hawkins, D.M. Levins, H. Mitamura, R.St.C. Smart, G.T. Stevens, K.G. Watson, D. Weedon, and T.J. White, "Titanate Ceramics for the Immobilization of Sodium-Bearing High-Level Nuclear Waste", J. Am. Cer. Soc., 71 (8) 678-88 (1988).

42 E. Bright and D.W. Readey, "Dissolution Kinetics of TiO_2 in HF-HCl Solutions", J. Am. Cer. Soc., 70 (12) 900-6 (1987).

43 L.A. Harris, D.R. Cross, and M.E. Gerstner, "Corrosion Suppression on Rutile Anodes by High Energy Redox Reactions", J. Electrochem. Soc., 124 (6) 839-44 (1977).

44 J. Horkans and M.W. Shafer, "Effect of Orientation, Composition, and Electronic Factors in the Reduction of O_2 on Single Crystal Electrodes of Conducting Oxides of Molybdenum and Tungsten", J. Electrochem. Soc., 124 (8) 1196-202 (1977).

45 J. Horkans and M.W. Shafer, "An Investigation of the Electrochemistry of a Series of Metal Dioxides with Rutile-Type Structure: MoO_2, WO_2, ReO_2, RuO_2, OsO_2, and IrO_2", J. Electrochem. Soc., 124 (8) 1202-7 (1977).

46 P. Bowen, J.G. Highfield, A. Mocellin, and T.A. Ring, "Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environment", J. Am. Cer. Soc., 73 (3) 724-8 (1990).

47 H. Hirayama, T. Kawakubo, A. Goto, and T. Kaneko, "Corrosion Behavior of Silicon Carbide in 290°C Water", J. Am. Cer. Soc., 72 (11) 2049-53 (1989).

48 T. Sato, Y. Tokunaga, T. Endo, M. Shimada, K. Komeya, M. Komatsu, and T. Kameda, "Corrosion of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous Hydrogen Chloride Solutions", J. Am. Cer. Soc., 71 (12) 1074-9 (1988).

49 S.G. Seshadri and M. Srinivasan, "Liquid Corrosion and High-Temperature Oxidation Effects on Silicon Carbide/Titanium Diboride Composites", J. Am. Cer. Soc., 71 (2) C72-4 (1988).

50 K. Grjotheim, J.L. Holm, C. Krohn, and J. Thonstad, "Recent Progress in the Theory of Aluminium Electrolysis", in Selected Topics in High Temperature Chemistry, T. Forland, K. Grjotheim, K. Motzfeldt, and S. Urnes (eds), Universitetsforlaget, Oslo, 1966, pp. 151-78.

51 O-J. Siljan and A. Seltveit, "Chemical Reactions in Refractory Linings of Alumina Reduction Cells", UNITECR '91 CONGRESS, 2nd Edition, edited by the German Refractories Association, Bonn, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1991, pp. 59-65.

52 M.G. Lawson, H.R. Kim, F.S. Pettit, and J.R. Blachere, "Hot Corrosion of Silica", J. Am. Cer. Soc., 73 (4) 989-95 (1990).

53 C.E. Baumgartner, "Metal Oxide Solubility in Eutectic Li/K Carbonate Melts", J. Am. Cer. Soc., 67 (7) 460-2 (1984).

54 J.C. Huseby and F.J. Klug, "Chemical Compatibility of Ceramics for Directionally Solidifying Ni-Base Eutectic Alloys", Ceram. Bull., 58 (5) 527-35 (1979).

55 M.P. Borom, R.H. Arendt, and N.C. Cook, "Dissolution of Oxides of Y, Al, Mg, and La by Molten Fluorides", Cer. Bull., 60 (11) 1168-74 (1981).

56 A.A. Ballman and R.A. Laudise, "Crystallization and Solubility of Zircon and Phenacite in Certain Molten Salts", J. Am. Cer. Soc., 48 (3) 130-3 (1965).

57 N.S. Jacobson and J.L. Smialek, "Hot Corrosion of Sintered α-SiC at 1000°C", J. Am. Cer. Soc., 68 (8) 432-9 (1985).

58 J.L Smialek and N.S. Jacobson, "Mechanism of Strength Degradation for Hot Corrosion of α-SiC", J. Am. Cer. Soc., 69 (10) 741-52 (1986).

59 N.S. Jacobson, "Kinetics and Mechanism of Corrosion of SiC by Molten Salts", J. Am. Cer. Soc., 69 (1) 74-82 (1986).

60 D.S. Fox and N.S. Jacobson, "Molten-Salt Corrosion of Silicon Nitride: I, Sodium Carbonate", J. Am. Cer. Soc., 71 (2) 128-38 (1988).

61 N.S. Jacobson and D.S. Fox, "Molten-Salt Corrosion of Silicon Nitride: II, Sodium Sulfate", J. Am. Cer. Soc., 71 (2) 139-48 (1988).

62 N.S. Jacobson, C.A. Stearns, and J.L. Smialek, "Burner Rig Corrosion of SiC at 1000°C", Adv. Cer. Mat., 1 (2) 154-61 (1986).

63 T. Sato, K. Kubato, and M. Shimada, "Corrosion Kinetics and Strength Degradation of Sintered α-Silicon Carbide in Potassium Sulfate Melts", J. Am. Cer. Soc., 74 (9) 2152-5 (1991).

64 R.E. Tressler, M.D. Meiser, and T. Yonushonis, "Molten Salt Corrosion of SiC and Si_3N_4 Ceramics", J. Am. Cer. Soc., 59 (5-6) 278-9 (1976).

65 C.H. Raeder and D.B. Knorr, "Stability of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ in Molten Chloride Salts", J. Am. Cer. Soc., 73 (8) 2407-11 (1990).

66 B. J. Lee and D.N. Lee, "Calculation of Phase Diagrams for the $YO_{1.5}$-BaO-CuO_x System", J. Am. Cer. Soc., 72 (2) 314-9 (1989).

67 K.J. Brondyke, "Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories", J. Am. Cer. Soc., 36 (5) 171-4 (1953).

68 C. Allaire and P. Desclaux, "Effect of Alkalies and of a Reducing Atmosphere on the Corrosion of Refractories by Molten Aluminum", J. Am. Cer. Soc., 74 (11) 2781-5 (1991).

69 J.G. Lindsay, W.T. Bakker, and E.W. Dewing, "Chemical Resistance of Refractories to Al and Al-Mg Alloys", J. Am. Cer. Soc., 47 (2) 90-4 (1964).

70 S.M. Kim, W-K. Lu, P.S. Nicholson, and A.E. Hamielec, "Corrosion of Aluminosilicate Refractories in Iron-Manganese Alloys", Cer. Bull., 53 (7) 543-7 (1974).

71 R. de Jong, R. A. McCauley, R. J. Fordham, and F.L. Riley, "High Temperature Corrosion of Some Silicon Nitrides", Proceedings of the European Materials Research Society Conference, Nov. 26-9, 1985, Strasbourg, France.

72 N.C. Anderson, "Basal Plane Cleavage Cracking of Synthetic Sapphire Arc Lamp Envelopes", J. Am. Cer. Soc., 62 (1-2) 108-9 (1979).

73 J.A.M. van Hoek, F.J.J. van Loo, and R. Metselaar, "Corrosion of Alumina by Potassium Vapor", J. Am. Cer. Soc., 75 (1) 109-11 (1992).

74 M.L. Mayberry, W.H. Boyer, C.A Martinek, and J.E. Neely, "Effect of Alternating Oxidizing - Reducing Atmospheres on Basic Refractories", Presented at the Pacific Coast Regional Meeting of the Am. Cer. Soc., Oct, 1970.

75 S.C.P. Wang, S. Anghaie, and C. Collins, "Reaction of Uranium Hexafluoride Gas with Alumina and Zirconia at Elevated Temperatures", J. Am. Cer. Soc., 74 (9) 2250-7 (1991).

76 A. Muan, "Reactions Between Iron Oxides and Alumina-Silica Refractories", J. Am. Cer. Soc., 75 (6) 1319-30 (1992)

77 R.A. McCauley, "The Effects of Vanadium Upon Basic Refractories", UNITECR '89 Proceedings, L.J Trostel, Jr (ed), Am. Cer. Soc., Westerville, OH., 1989, pp. 858-63.

78 F.J. Parker and R.A. McCauley, "Investigation of the System CaO-MgO-V_2O_5: I, Phase Equilibria", J. Am.. Cer. Soc., 65 (7) 349-51 (1982).

79 F.J. Parker and R.A. McCauley, "Investigation of the System CaO-MgO-V_2O_5: II, Crystalline Solutions and Crystal Chemistry", J. Am. Cer. Soc., 65 (9) 454-6 (1982).

80 M.J. McGarry and R.A. McCauley, "Subsolidus Phase Equilibria of the MgO-V_2O_5-SiO_2 System", J. Am. Cer. Soc., 75 (10) 2874-6 (1992).

81 S.C. Singhal, "Oxidation of Silicon Nitride and Related Materials", in Nitrogen Ceramics, (R L. Riley, ed), NATO Adv. Study Inst. Ser.:E, Appl. Sci., No. 23, Noordhoff, Leyden, 1977, pp. 607-26.

82 W.L. Vaughn and H G. Maahs, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air", J. Am. Cer. Soc., 73 (6) 1540-3 (1990).

83 D.J. Choi, D.B. Fischbach, and W.D. Scott, "Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Nitride and Single-Crystal Silicon", J. Am. Cer. Soc., 72 (7) 1118-23 (1989).

84 H Du, R.E. Tressler, and K.E. Spear, "Thermodynamics of the Si-N-O System and Kinetic Modeling of Oxidation of Si_3N_4", J. Electrochem. Soc., 136 (11) 3210-5 (1989).

85 K.L. Luthra, "Some New Perspectives on Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride", J. Am. Cer. Soc., 74 (5) 1095-103 (1991).

86 K.L. Luthra, "A Mixed-Interface Reaction/Diffusion-Controlled Model for Oxidation of Si_3N_4", J Electrochem. Soc., 138 (10) 3001-7 (1991).

87 L.U.J.T. Ogbuji, "Role of Si_2N_2O in the Passive Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Si_3N_4", J. Am. Cer. Soc., 75 (11) 2995-3000 (1992).

88 R. de Jong, "Incorporation of Additives into Silicon Nitride by Colloidal Processing of Metal Organics in an Aqueous Medium", Univ. Microfilms Int. (Ann Arbor, MI), Order No. DA9123266, *Diss.* Abstr. Int. B52 (3) 1660 (1991).

89 P.N. Joshi, "Metal-Organic Surfactants as Sintering Aids for Silicon Nitride in an Aqueous Medium", MS thesis, Rutgers University, 1992.

90 L. Bergström and R.J. Pugh, "Interfacial Characterization of Silicon Nitride Powders", J. Am. Cer. Soc., 72 (1) 103-9 (1989).

91 W.C. Tripp and H.C. Graham, "Oxidation of Si_3N_4 in the Range 1300 to 1500°C", J. Am. Cer. Soc., 59 (9-10) 399-403 (1976).

92 H-E. Kim and A.J. Moorehead, "High-Temperature Gaseous Corrosion of Si_3N_4 in H_2-H_2O and Ar-O_2 Environments", J. Am. Cer. Soc., 73 (10) 3007-14 (1990).

93 S.C. Singhal, "Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Stability of Silicon Nitride and Silicon Carbide", Ceramurgia Int., 2 (3) 123-30 (1976).

94 D. Cubicciotti and K.H. Lau, "Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride Containing Magnesia", J. Am. Cer. Soc., 61 (11-12) 512-7 (1978)

95 A.J. Kiehle, L.K. Heung, P.J. Gielisse, and T.J. Rockett, "Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4", J. Am. Cer. Soc., 58 (1-2) 17-20 (1975).

96 K.P. Plucknett and M.H. Lewis, "Microstructure and Oxidation Behavior of HIPed Silicon Nitride", Cer. Eng. & Sci. Proc., 13 (9-10) 991-9 (1992).

97 O.J. Gregory and M.H. Richman, "Thermal Oxidation of Sputter-Coated Reaction-Bonded Silicon Nitride", J. Am Cer. Soc., 67 (5) 335-40 (1984).

98 D.C. Larsen, J.W. Adams, L.R. Johnson, A.P.S. Teotia, and L.G. Hill, (eds) Ceramic Materials Advanced Heat Engines, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1985, p.221

99 D.M. Mieskowski and W.A. Sanders, "Oxidation of Silicon Nitride Sintered with Rare-Earth Oxide Additions", J. Am. Cer. Soc., 68 (7) C160-3 (1985).

100 R.M. Horton, "Oxidation Kinetics of Powdered Silicon Nitride", J. Am. Cer. Soc., 52 (3) 121-4 (1969).

101 P.S. Wang, S.M. Hsu, S.G. Malghan, and T.N. Wittberg, "Surface Oxidation Kinetics of Si_3N_4-4%Y_2O_3 Powders Studied by Bremsstrahlung-Exicted Auger Spectroscopy", J. Mat. Sci., 26, 3249-52 (1991).

102 I. Franz and W. Langheinrich, "Formation of Silicon Dioxide from Silicon Nitride", in Reactivity of Solids: Proc 7th International Symp. on reactivity of Solids, J.S. Anderson, M.W. Roberts, and F.S. Stone (eds), Chapman and 5.102.I. Franz and W. Langheinrich, "Formation of Silicon Dioxide from Silicon Hall, London, 1972, pp. 303-14.

103 R. de Jong, R.A. McCauley, and P. Tambuyser "Growth of Twinned β-Silicon Carbide Whiskers by the Vapor-Liquid-Solid Process", J. Am. Cer. Soc., 70 (11) C338-41 (1987).

104 F.C. Oliveira, R.A.H. Edwards, R.J. Fordham, and F.L. Riley, "High Temperature Corrosion of Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3 Ceramics in $H_2S/H_2O/H_2$ Reducing Environments", in High Temperature Corrosion of Technical Ceramics, R.J. Fordham (ed), Elsevier Applied Science, London, 1990, pp. 53-68.

105 S.C. Singhal and F.F. Lange, "Oxidation Behavior of Sialons", J. Am. Cer. Soc., 60 (3-4) 190-1 (1977).

106 T. Chartier, J.L Besson, and P. Goursat, "Microstructure, Oxidation and Creep Behavior of a β′-Sialon Ceramic", Int. J. High Tech. Ceram., 2 (1) 33-45 (1986).

107 X.H. Wang, A-M. Lejus, and D. Vivien, "Oxidation Behavior of Lanthanide Aluminum Oxynitrides with Magnetoplumbite-Like Structure", J. Am. Cer. Soc., 73 (3) 770-4 (1990).

108 D. Suryanarayana, "Oxidation Kinetics of Aluminum Nitride", J. Am. Cer. Soc., 73 (4) 1108-10 (1990).

109 A. Abid, R. Bensalem, and B.J. Sealy, "The Thermal Stability of AlN", J. Mater. Sci., 21 1301-4 (1986).

110 I. Dutta, S. Mitra, and L. Rabenberg "Oxidation of Sintered Aluminum Nitride at Near-Ambient Temperatures", J. Am. Cer. Soc., 75 (11) 3149-53 (1992).

111 A.D. Katnani and K.I. Papathomas, "Kinetics and Initial Stages of Oxidation of Aluminum Nitride: Thermogravimetric Analysis and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study", J. Vac. Sci. Technol., A5, 1335 (1987).

112 J.W. McCauley and N.D. Corbin, "Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (ALON)", J. Am. Cer. Soc., 62 (9-10) 476-79 (1979).

113 J. Montintin and M. Desmaison-Brut, "Oxidation Behavior of Hot-Isostatic-Pressed Tantalum Nitride", in High Temperature Corrosion of Technical Ceramics, R.J. Fordham (ed), Elsevier Applied Science, London, 1990, pp. 121-30.

114 J. Mukerji and S.K. Biswas, "Synthesis, Properties, and Oxidation of Alumina-Titanium Nitride Composites", J. Am. Cer. Soc., 73 (1) 142-5 (1990).

115 A. Tampieri and A. Bellosi, "Oxidation Resistance of Alumina-Titanium Nitride and Alumina-Titanium Carbide Composites", J. Am. Cer. Soc., 75 (6) 1688-90 (1992).

116 L.K.L. Falk and K. Rundgren, "Microstructure and Short-Term Oxidation of Hot-Pressed $Si_3N_4/ZrO_2(+Y_2O_3)$ Ceramics", J. Am. Cer. Soc., 75 (1) 28-35 (1992).

117 G. Ervin, "Oxidation Behavior of Silicon Carbide", J. Am. Cer. Soc., 41 (9) 347-52 (1958).

118 P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth, and I.B. Cutler, "Effects of Water Vapor on Oxidation of Silicon Carbide", J. Am. Cer. Soc., 44 (6) 258-60 (1961).

119 R.C. Harris, "Oxidation of 6H-α Silicon Carbide Platelets", J. Am. Cer. Soc., 58 (1-2) 7-9 (1975).

120 P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth, and I.B. Cutler, "Oxidation of Silicon Carbide", J. Am. Cer. Soc., 42 (12) 613-16 (1959).

121 J.A. Costello and R.E. Tressler, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α-SiC", J. Am. Cer. Soc., 64 (6) 327-31 (1981).

122 S.C. Singhal, "Oxidation of Silicon-Based Structural Ceramics", in Properties of High Temperature Alloys with Emphasis on Environmental Effects, A.Z. Foroulis and F.S. Pettit (eds), Electrochem. Soc. Inc., Princeton, NJ, 1977, pp. 697-712.

123 J.W Hinze, W.C. Tripp, and H.C. Graham, "The High Temperature Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide", in Mass Transport Phenomena in Ceramics, A.R. Cooper and A.H. Heuer (eds), Plenum Press, 1975.

124 K.E. Spear, R.E. Tressler, Z. Zheng, and H. Du, "Oxidation of Silicon Carbide Single Crystals and CVD Silicon Nitride", in Ceramic Transactions, Vol 10: Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, R.E. Tressler and M. McNallan (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1990, pp.1-18.

125 J.W. Fergus and W.L. Worrell, "The Oxidation of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide", in Ceramic Transactions, Vol 10: Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, R.E. Tressler and M. McNallan (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1990, pp. 43-51.

126 D.S. Fox, "Oxidation Kinetics of CVD Silicon Carbide and Silicon Nitride", Cer. Eng. & Sci. Proc., 13 (7-8) 836-43 (1992).

127 T. Narushima, T. Goto, Y. Iguchi, and T. Hirai, "High-Temperature Active Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in an Ar-O_2 Atmosphere", J. Am. Cer. Soc., 74 (10) 2583-6 (1991).

128 D.E. Rosner and H.D. Allendorf, "High Temperature Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Pyrolytic Silicon Carbide in Dissociated Gases", J. Phys. Chem., 74 (9) 1829-39 (1970).

129 M.H. Jaskowiak and J.A. DiCarlo, "Pressure Effects on the Thermal Stability of Silicon Carbide Fibers", J. Am. Cer. Soc., 72 (2) 192-7 (1989).

130 P.S. Wang, S.M. Hsu, and T.N. Wittberg, "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Whiskers Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy", J. Mater. Sci., 26, 1655-8 (1991).

131 M.P. Borom, M.K. Brun, and L.E. Szala, "Kinetics of Oxidation of Carbide and Silicide Dispersed Phases in Oxide Matrices", Adv. Cer. Mat., 3 (5) 491-7 (1988).

132 K.L. Luthra and H.D. Park, "Oxidation of Silicon Carbide-Reinforced Oxide-Matrix Composites at 1375 and 1575°C", J. Am. Cer. Soc., 73 (4) 1014-23 (1990).

133 E.E. Hermes and R.J Kerans, "Degradation of Non-Oxide Reinforcement and Oxide Matrix Composites", in Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 125: Materials Stability and Environmental Degradation, A. Barkatt, E.D. Verink, Jr., L.R. Smith (eds), Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1988, pp.73-8.

134 M P. Borom, R.B. Bolon, and M.K. Brun, "Oxidation Mechanism of $MoSi_2$ Particles in Mullite", Adv. Cer. Mat., 3 (6) 607-11 (1988).

135 C. Baudin and J.S. Moya, "Oxidation of Mullite-Zirconia-Alumina-Silicon Carbide Composites", J. Am. Cer. Soc., 73 (5) 1417-20 (1990).

136 N.S. Jacobson, A.J. Eckel, A.K. Misra, and D.L. Humphrey, "Reactions of SiC with $H_2/H_2O/Ar$ Mixtures at 1300°C", J. Am. Cer. Soc., 73 (8) 2330-2 (1990).

137 M. Maeda, K. Nakamura, and M. Yamada, "Oxidation Resistance Evaluation of Silicon Carbide Ceramics with Various Additives", J. Am. Cer. Soc , 72 (3) 512-4 (1989).

138 D.W. Readey, "Gaseous Corrosion of Ceramics", in Ceramic Transactions, Vol 10: Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, R.E. Tressler and M. McNallan (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1990, pp.53-80.

139 V. Pareek and D.A. Shores, "Oxidation of Silicon Carbide in Environments Containing Potassium Salt Vapor", J. Am. Cer. Soc., 74 (3) 556-63 (1991).

140 J.I. Federer, "Stress-Corrosion of SiC in an Oxidizing Atmosphere Containing NaCl", Adv. Cer. Mat., 3 (3) 293-5 (1988).

141 J.I. Federer, " Corrosion of SiC Ceramics by Na_2SO_4", Adv. Cer. Mat., 3 (1) 56-61 (1988).

142 D.S. Park, M.J. McNallan, C. Park, and W.W. Liang, "Active Corrosion of Sintered α-Silicon Carbide in Oxygen-Chlorine Gases at Elevated Temperatures", J. Am. Cer. Soc., 73 (5) 1323-9 (1990).

143 R.W. Stewart and I.B. Cutler, "Effect of Temperature and Oxygen Partial Pressure on the Oxidation of Titanium Carbide", J. Am. Cer. Soc., 50 (4) 176-81 (1967).

144 S. Shimada and T. Ishii, "Oxidation Kinetics of Zirconium Carbide at Relatively Low Temperatures", J. Am. Cer. Soc., 73 (10) 2804-8 (1990).

145 G.N. Markarenko, "Borides of the IVb Group", Chp. VII in Boron and Refractory Borides, V.I. Matkovich (ed), Springer-Verlag, New York, 1977, pp. 310-30.

146 K. Vedula, A. Abada, and W.S. Williams, "Potential for Diboride Reinforcement of Oxide Matrix Composites", in Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 125: Materials Stability and Environmental Degradation, A. Barkatt, E.D. Verink, Jr., L.R. Smith (eds), Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1988, pp.61-9.

147 J.K. Walker and C.K. Saha, "Formation of a Surface Carbide Layer During Sintering of Titanium Diboride", J. Am. Cer. Soc., 71 (4) C207-9 (1988).

148 R. Arun, M. Subramanian, and G.M. Mehrotra, "Oxidation Behavior of TiC, ZrC, and HfC Dispersed in Oxide Matrices", in Ceramic Transactions Vol 10: Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, R. E. Tressler and M.McNallan (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1990, pp. 211-23.

149 M.W. Davies and P.J. Phennah, "Reactions of Boron Carbide and Other Boron Compounds with Carbon Dioxide", J. Appl. Chem., 9 (4) 213 (1959).

150 E. Fitzer, "Oxidation of Molybdenum Disilicide", in Ceramic Transactions Vol. 10: Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, R. E. Tressler and M.McNallan (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1990, pp. 19-41.

151 S. Davison, K. Smith, Y-C. Zhang, J-H. Liu, R. Kershow, K. Dwight, P.H. Rieger, and A Wold, "Chemical Problems Associated with the Preparation and Characterization of Superconducting Oxides Containing Copper", Chp 7 in Chemistry of High-Temperature Superconductors, D.L. Nelson, M.S. Whittingham, & T.F. George, editors, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1987, pp. 65-78.

152 M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Bryan, Jr., P.K. Gallagher, R.C. Sherwood, and S. Jin, "Water Interaction with the Superconducting $YBa_2Cu_3O_7$ Phase", Appl. Phys. Lett., 51 (7) 532-4 (1987).

153 L.D. Fitch and V.L. Burdick, "Water Corrosion of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconductors", J. Am. Cer Soc., 72 (10) 2020-3 (1989).

154 N. Klinger, E.L. Strauss, and K.L. Komarek, "Reaction between Silica and Graphite", J. Am Cer. Soc., 49 (7) 369-75 (1966).

155 P.D. Miller, J.G. Lee, and I.B. Cutler, "The Reduction of Silica with Carbon and Silicon Carbide", J. Am. Cer Soc., 62 (3-4) 147-9 (1979).

156 D.M. Martin and O. Hunter, Jr, "Polymer Bonded Refractories", in The Bond in Refractories, W. Staley, Jr & G. Givan (eds), Tenth Annual Symposium on Refractories, Am. Cer. Soc., 5 Apr 1974.

157 R.S. Williams and S. Chandhury, "Chemical Compatibility of High-Temperature Superconductors with Other Materials", Chp 22 in Chemistry of High-Temperature Superconductors II, D.L. Nelson & T.F. George, editors, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1988, pp. 291-302.

158 D.J. Mikalsen, R.A. Roy, D.S. Yee, S.A. Shivashankar, and J.J. Cuomo, "Superconducting Thin Films of the Bi-Sr-Ca-Cu-O System Prepared by Multilayer Metal Deposition", J. Mater. Res., 3 (4) 613-8 (1988).

159 Y. Abe, H. Hosono, M. Hosoe, J. Iwase, and Y. Kubo, "Superconducting Glass-Ceramic Rods in $BiCaSrCu_2O_x$ Prepared by Crystallization Under a Temperature Gradient", Appl. Phys. Lett., 53 (14) 1341-2 (1988).

160 Y. Ibara, H. Nasu, T. Imura, and Y. Osaka, "Preparation and Crystallization Process of the High-Tc Superconducting Phase in Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O Glass-Ceramics", Japanese J. Appl. Phys., 28 (1) L37-40 (1989).

161 D. Ott and C.J. Raub, "The Affinity of the Platinum Metals for Refractory Oxides", Platinum Met. Rev., 20 (3) 79-85 (1976).

162 A. Yamaguchi, "Reactions Between Alkaline Vapors and Refractories for Glass Tank Furnace", in 10th International Congress on Glass, No. 2 Refractories and Furnaces, Cer. Soc. Japan, 9 Jul 1974, pp. 2-1 to 2-8.

或许几千年来未曾有过玻璃时代，因为我们还在期待它的到来。

休伯特·施罗德(HUBERT SCHROEDER)

6 特种玻璃材料的腐蚀

6.1 概述

玻璃材料的腐蚀主要由含水介质的作用而引起。气体侵蚀常常是水蒸气侵蚀或各种组分凝结并溶入水中后所形成的某一溶液的侵蚀。因此本章将侧重于水介质的侵蚀。

一般来说，若玻璃成分中二氧化硅(大于 96% SiO_2)，硅酸铝和硅酸硼含量很高，则玻璃的耐环境腐蚀能力就很强。硅酸盐玻璃的耐碱性总体上不如其耐酸性。如表 6-1 和 6-2 所示，Hutchins 和 Harrington[1]列举了大约 30 种成分的玻璃对风化、水和酸的耐蚀性。图 6-1 示意了几种成分类型的玻璃的溶解率

与 pH 值之间的关系。

表 6-1　商用玻璃的性能[1]

玻璃代码①	类　型	通常可用形式②	风化③	水③	酸③
0010	钾碱-碳酸钠-铅	T	2	2	2
0080	碳酸钠-氢氧化钙	BMT	3	2	2
0120	钾碱-碳酸钠-铅	TM	2	2	2
1720	硅酸铝	BT	1	1	3
1723	硅酸铝	BT	1	1	3
1990	钾碱-碳酸钠-铅		3	3	4
2475	碳酸钠-锌	T	3	2	2
3320	硅酸硼		1	1	2
6720	碳酸钠-锌	P		1	2
6750	碳酸钠-钡	BPR		2	2
6810	碳酸钠-锌	BPR		1	2
7040	硅酸硼	BT	3	3	4
7050	硅酸硼	T	3	3	4
7052	硅酸硼	BMPT	2	2	4
7056	硅酸硼	BTP	2	2	4
7070	硅酸硼	BMPT	2	2	2
7250	硅酸硼	P	1	2	2
7570	高　铅		1	1	4
7720	硅酸硼	BPT	2	2	2
7740	硅酸硼	BPSTU	1	1	1
7760	硅酸硼	BP	2	2	2
7900	96% 氧化硅	BPTUMF	1	1	1
7913	96% 氧化硅	BPRSTF	1	1	1
7940	熔融氧化硅	UF	1	1	1
8160	钾碱-碳酸钠-铅	PT	2	2	3
8161	钾碱-铅	PT	2	1	4
8363	高铅	LC	3	1	4
8871	钾碱-铅		2	1	4
9010	钾碱-碳酸钠-钡	P	2	2	2
9700	硅酸硼	TU	1	1	2
9741	硅酸硼	BTU	3	3	4

① 四位数表示玻璃代码，例如，0010 代表 Corning 玻璃工厂的玻璃。

② B—吹制玻璃；P—压制玻璃器皿；S—平板玻璃；M—烧结泥釉浇铸器皿（多样）；R—轧制玻璃板；T—管状和棍状玻璃；LC—大型铸件；F—玻璃纤维；U—玻璃面板。

③ 所列级别是：1—很耐蚀，2—有时不耐蚀，3—使用时要小心。（John Wiley & Sons, Inc. 拥有版权，重印时得到该公司的许可）。

表 6-2　玻璃的腐蚀(仅适用于耐蚀的玻璃成分)[1]

试剂类型	温　度	腐蚀程度	注　释
水	沸腾(100~260℃)	可忽略	无吸附和膨胀
		0.001 至 0.01mg/cm^2,6h	取决于玻璃
海水,5%海盐	沸腾	0.03~0.08mg/cm^2,24h	在海中 1 年,无明显影响
酸			
HF	任何温度	严重	不推荐
21% H_3PO_4	100℃	0.005mg/cm^2,24h	除了高浓度酸或含氟化物的原酸,玻璃耐蚀令人满意
85% H_3PO_4	100℃	0.014mg/cm^2,24h	
其他无机酸	沸腾	可忽略	
有机酸	沸腾	可忽略	
碱			
强,5% NaOH	80℃	0.3mg/cm^2,6h	干燥氯气会引起腐蚀
6.9% KOH	80℃	0.2mg/cm^2,6h	
弱,3% NH_4OH	80℃	0.33mg/cm^2,100h	
卤族	至 150℃	可忽略	
金属盐			
酸性	至 150℃	可忽略	
中性	至 150℃	可忽略	
碱性 1mol/L Na_2CO_3	100℃	0.18mg/cm^2,6h	
5% Na_2CO_3	150℃	10mg/cm^2,6h	
无机非金属卤化物	至 150℃	可忽略	氟化物例外
二氧化硫	至 150℃	可忽略	会因腐蚀出现少许雾状区域

续表 6-2

试剂类型	温　度	腐蚀程度	注　释
氨(干燥)	至 150℃	可忽略	参见 NH_4OH 的腐蚀
氧化性化学制剂	至 150℃	可忽略	
还原性化学制剂	至 150℃	可忽略	
烃类化合物	至 150℃	可忽略	包括氯化化合物
胺类	至 150℃	可忽略	那些发生明显碱性反应的会造成腐蚀问题
多羟基脂肪族	至 150℃	可忽略	
硫醇	至 150℃	可忽略	
油脂类	至 150℃	可忽略	

注：对于那些不发生选择性侵蚀的情况，$1mg/cm^2$ 的失重相当于 0.01mm/(玻璃密度)的厚度损失(John Wiley & Sons, Inc. 拥有版权，重印时得到该公司的许可)。

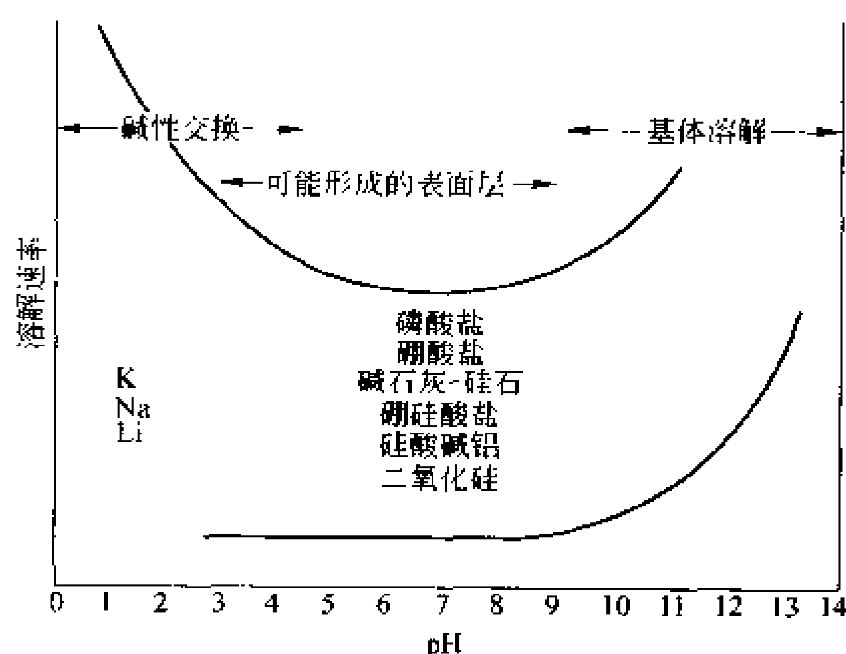


图 6-1　溶解速率与 pH 值的关系

6.2 硅酸盐玻璃

一般地说，硅酸盐玻璃腐蚀过程的典型特征是扩散控制的碱离子与 H^+ 或 H_3O^+ 之间的交换。由于溶液 pH 值朝更高值变化，基体随着这一过程的进行而溶解。这一概念最早是由 Wang 和 Tooley[2]在 1958 年报道的。初期的交换反应产生类似胶体状的表面转化层。该表层也许含有不同的晶体相，这取决于整体玻璃的成分和溶液的 pH 值。经过该表层的扩散成为控制速率的步骤。这一表层是通过网络水解及释放出碱性网络键凝结过程而形成的，该过程非常类似于网络溶解的第二步（基本上是同步）。因此硅酸盐玻璃的溶解取决于包括时间、温度和 pH 在内的实验条件以及试样的成分（即结构）。

通常被称为风化的大气环境对玻璃表面的损害很类似于上面所描述的腐蚀。如果水滴遗留在玻璃表面，离子交换就会发生，随之引起 pH 值的增加。因为水滴的体积相对于它们所接触的表面来说很小，所以就会使 pH 值急剧增加，从而导致严重的表面侵蚀。这样所造成的粗糙表面随后会积聚更多的溶液，进一步侵蚀表面。在某些情况下，富碱的液滴会与大气反应，形成碳酸钠和碳酸钙的沉积物[3]。虽然这些沉积物对风化可起到屏蔽作用，但是它们降低了玻璃的外观美。是以脱碱还是以基体的溶解作为腐蚀的主要机理，取决于与玻璃表面接触的水体积和流量。

多年来，在平板玻璃的生产中，人们已知 SO_2 气体处理对增强产品的耐候性起着有益的作用。这个在玻璃退火之前所进行的处理，能使表面层里的钠与 SO_2 反应，形成硫酸钠。该硫酸盐沉积物在玻璃检验和包装之前被冲洗掉。由于低的表面含碱量，所以抑制了风化的第一步发生。

根据 Charles[4]报道，由水引起的碱性硅酸盐玻璃的腐蚀通过如下 3 个步骤进行：

(1) H^+ 从水渗入玻璃结构。H^+ 离子置换碱离子，使之溶入溶液里。非桥接的氧附着到 H^+。

(2) 在水中生成的 OH^- 破坏了 Si—O—Si 键，形成非桥接的氧。

(3) 非桥接的氧与 OH^- 反应，形成另外的非桥接 O—H^+ 键和 OH^- 离子。这些 OH^- 离子重复步骤 2。因此，在适当的 pH、温度、离子浓度和时间条件下，形成的硅酸可溶于水中。

至于上述的第一步是否包含质子，即水合氢离子 H_3O^+ 仍然是有疑问的。有证据支持水合氢离子交换成为碱。另外据报道，硅酸盐矿物的溶解通过水合离子交换为碱而发生，这很类似于硅酸盐玻璃(参阅第 2 章里的文献[33])。

Sanders 和 Hench[6]曾描述了玻璃表面薄膜的发展。他们认为，33%的 Li_2O(摩尔分数)玻璃腐蚀得要比 31%的 Na_2O(摩尔分数)玻璃小两个数量级。这一差别起因于 Li_2O 玻璃上形成的表面膜所含氧化硅量高。刮破玻璃表面会产生高于平常的氧化硅释放量。非桥接的 O—H^+ 团形成表面膜或溶入液体中。膜层厚度及其黏附性极大地影响腐蚀率。Schmidt 在 Na_2O-SiO_2 玻璃中发现，在 100℃ 下放置 1h，薄膜只在含有超过 80% SiO_2(摩尔分数)的玻璃上形成。

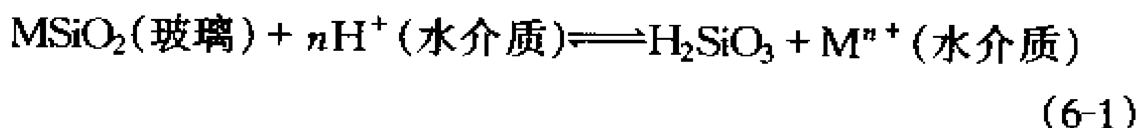
几个研究人员调查了经过水腐蚀后的玻璃表面的浓度分布，并试图解释所观测到的变化。Boksay 等人[8]提出了一个大致上基于扩散系数取决于浓度的理论，用于拟合在 K_2O-SiO_2 玻璃中所观测到的浓度分布，但他们没有解释 Na_2O-SiO_2 玻璃的浓度分布。Doremus[9]发展了一个包括与浓度有关的扩散系数的理论来解释 Li_2O-SiO_2 玻璃的浓度分布，然而他的理论仍然与 Boksay[10]对钠的观测结果不相吻合。Das[11]把钠和钾玻璃之间的这一分布差别归因于腐蚀层的结构不同，而这一结构的不同又是因为 H_3O^+ 和 Na^+ 粒子间的相对尺寸差以及 H_3O^+ 和 K^+ 粒子尺寸的相似性而引起的。总之，溶解率(即脱碱)随碱性离子

半径的减小而减小。

Douglas 和合作者[12~15]发现，在受水侵蚀的碱性硅酸盐玻璃中，脱碱率与时间的平方根呈线性函数关系。在更长时间下，脱减率与时间呈线性关系。不同于碱的变化，从碱性硅酸盐玻璃中被侵蚀出来的氧化硅随玻璃中氧化硅量的增加而减少。Wood 和 Blachere[16]研究了一个 65SiO_2-10K_2O-25PbO（摩尔分数）玻璃，没有发现 K 或 Pb 的去除率与时间平方根的关系，而是发现它们与时间的有线性关系。这一行为也曾被 Eppler 和 Schweikert[17]以及 Douglas 和合作者所报道。Wood 和 Blachere 建议，最初呈时间平方根的关系，但因腐蚀速率太快，以至于不能被实验所测到。

正如 Douglas 和 EI-Shamy[15]所发现的，侵蚀溶液的 pH 值也很重要。他们发现，pH>9 时，碱的去除率随 pH 值的增加而减少；而 pH<9 时，去除率与 pH 值无关。对氧化硅的去除率，还发现了一个有些不同的关系，即 pH>9 时，该速率随 pH 值增加而增加；而 pH<9 时，被去除的二氧化硅量接近于仪器的测量极限。被确定的两个反应是：(1)因与来自溶液的质子进行离子交换，碱离子进入溶液中；(2)因溶液中的氢氧基组的侵蚀，破坏了硅氧烷的键接，结果导致氧化硅溶入溶液。氢氧基离子活度的增加（即 pH 值增加）伴随着质子活度和脱碱量的减少，所以有利于去除二氧化硅。

通过检验矿物溶解方程式 2-16(2.2.1.5 节)，可以看出溶解对 pH 值的相关性。类似地，与水溶液接触的玻璃可由如下离子交换反应来表示：



$$MSiO_2(\text{玻璃}) + nH^+(\text{水介质}) \rightleftharpoons H_2SiO_3 + M^{n+}(\text{水介质}) \tag{6-1}$$

该反应有平衡常数：

$$K = \frac{a_{H_2SiO_3}\, a_{M^{n+}}}{a_{MSiO_3}\, a_{H^+}} \tag{6-2}$$

这个平衡常数的对数形式可表示为：

$$\log a_{H_2SiO_3} = \log K - \log a_{M^{n+}} - n\text{pH} \quad (6\text{-}3)$$

因此很明显，质子对玻璃中可去除离子组分的交换反应取决于溶液的 pH 值，也取决于溶液中被去除离子的活度。

Das[18]证实，用 Al_2O_3 或 ZrO_2 替代硅酸钠玻璃里的 SiO_2，在更高的 pH 值下溶解量增加，因而生产出更耐蚀、对 pH 值变化更不敏感的玻璃。Paul[19]也曾报道了氧化铝和氧化锆对耐久性的有益作用。

长期以来，碱石灰硅酸盐玻璃的生产厂家知道，在硅酸钠玻璃里加入石灰可增加玻璃的耐蚀性。Paul[19]报道，用高达 10% CaO(摩尔分数)替代 NaO_2 急剧减少 NaO_2 的损失。当替代量高过 10%(摩尔分数)时，NaO_2 的去除率保持不变。但是更大量的 CaO 添加导致生产过程中发生脱玻问题(透明消失)，因此要用 MgO 替代部分 CaO。根据 Paul[19]的报道，含钙玻璃在高达 pH =10.9 时，表现出较好的耐蚀性。他还指示，用 ZnO 替代 CaO 能把这个耐蚀极限扩大到大约 pH=13，尽管这些成分在 pH 值低于 5.5 的酸性溶液里会被腐蚀。

Paul[19]报道了 MgO、CaO，SrO 和 BaO 对 Na_2O 在 60℃ 和 98℃ 的蒸馏水中的被去除性的影响。在更高温度下，耐蚀性随离子尺寸的增加而减少。而在更低温度下，耐蚀性相对于这四种碱土都是一样的，这是因为低温限制了更大离子的迁移。

Jantzen 和合作者[23~25]进一步扩展了最初由 Paul 和合作者提出的理论，他们显示，网络或基体的溶解与玻璃所有组元的水合作用的自由能之和成比例，该比例关系由如下方程给出：

$$\Delta G^{\ominus} = ART\log L \quad (6\text{-}4)$$

式中，A 是比例常数，L 是正交化的单位面积上的侵蚀损失量。Jantzan[26]认为，高氧化硅玻璃在酸性和中性溶液中表现出很轻的腐蚀，而低氧化硅玻璃在 pH 值小于 2～3 的溶液里表现出明

显的腐蚀。在 pH 值介于 2～10 间的氧化性溶液里,金属氢氧化物的再沉淀及化学吸附形成表面层。随着表面层的形成,水解通过亲核反应而发生。在还原溶液里,表面层往往是弱腐蚀甚至不腐蚀的硅酸盐。在 pH 值高于大约 10 的碱性溶液里,因低氧化硅玻璃具有形成表面层的趋势,无论是低氧化硅还是高氧化硅玻璃都表现出活跃的被腐蚀性。

Ernsberger[27]详细描述了氢氟酸水溶液对氧化硅或硅酸盐玻璃的侵蚀,并把这一侵蚀与氧化硅玻璃的结构相联系。硅—氧四面体暴露于具有 4 种可能取向的任意排列的表面,水溶液里的质子就会与暴露的氧键接,形成氢氧基组的表面层。氢氧基组能被氢氟酸水溶液里的氟化物离子所置换,因而硅原子也许会与 OH^- 或 F^- 离子键接。被 $2F^-$ 置换暴露的四面体氧引起硅原子配位数的不足,这是因为它相对于氟的配位数应是 6。这就导致具有双氟化物特殊倾向的氟化物离子的额外键接。因此靠近表面的 4 个氟化物离子给硅提供了一个额外的 4 个配位数的位置。少量的热能就会引起硅形成 SiF_4 的转变发生。附加氟化物离子的适宜性将导致 $(SiF_6)^{2-}$ 离子形成。具有双氟化物离子浓度的溶液表现出最大的腐蚀速率数据证实了这一机理。尽管 Liang 和 Ready[28]对可能发生的反应作了略微不同的描述,但是他们报道,熔融氧化硅的溶解随 HF 的浓度变化而变化,并且被表面反应而不是被液体中的扩散所控制。

Elmer 和 Nordberg[29]报道了在硝酸里的溶解度是该酸浓度的函数,但是溶解率随浓度的增加(从 0.8mol/L 到 7.0mol/L)而减小,这正好与在 HF 中发现的结果相反。当浓度大于 3mol/L时,大约 24h 后达到饱和。当 0.1mol/L 时,溶解率比其他浓度时要低得多,甚至于 96h 后仍未达到饱和。

White 等人[30]发现,对于 Na_2O-SiO_2(33%/67%)和 Li_2O-SiO_2 玻璃成分,引起表面腐蚀的环境也增加裂纹的扩展。被研究的环境介质是蒸馏水、联氨、甲酰胺、亚硝酸丙酮和甲醇。

White 等人发现，亚硝酸丙酮是非腐蚀性的，水对碱的侵蚀最有效，而联氨对氧化硅的侵蚀最有效，甲酰胺侵蚀碱的效果一般。据报道，水、甲酰胺和联氨的腐蚀机理是碱离子与 H^+ 或 H_3O^+ 交换。

碱石灰玻璃中所溶解的水对其在水中的溶解率的影响与 Bacon 和 Calcamuggio[31]报道的成形和退火时的绝对湿度的影响有关，使用非常干燥的空气可获得很高的耐蚀性。通过研究含有 K_2O、Al_2O_3 和 ZnO，并含有 4% 和 8% 溶解水的碱氧化硅玻璃，Wu[32]得到了类似的结果。然而，Wu 报道，当浓度低于 4% 时，溶解率与水含量无关。Tomozawa 等人总结[33]，玻璃中的很多 Si—O 键可能被溶解水水解掉，因此减少了玻璃溶解于水过程中的一些步骤，增加了腐蚀率。

在熔融盐对玻璃的腐蚀这一领域，已发表的信息似乎很少。Bartholomew 和 Kozlowski[34]报道，在熔融氢氧化物中，几种成分的玻璃大面积而且非均匀地溶解。受氢氧化钠腐蚀的试样呈现出不透明的雾化表面，而被氢氧化钾腐蚀的玻璃却仍是透明的。

Bartholomew 和 Kozlowski 用 Budd[35]建议的机理解释了研究中所表现出的腐蚀现象。考虑到氢氧根离子是碱性的，所以应该与酸性玻璃发生激烈的反应。这一事实已在实验中被不同化学成分的玻璃所证实。

Leohman[36]报道，数种含氮的 Y-Al-Si-O-N 玻璃没有被侵蚀的倾向。在 95℃ 的蒸馏水里放置 350h，被测试玻璃中的两种成分的玻璃的失重至少比熔融氧化硅的少二分之一。Frischat 和 Sebastian[37]在对碱石灰玻璃的研究里报道，添加 1.1% 的氮可以极大地提高玻璃在 60℃ 的水中放置 49h 的耐蚀性。对于含氮玻璃，钠的释放量少 55%，钙的释放量少 46%。显示含氮玻璃具有更高耐蚀性的另一事实是，溶液的 pH 值随时间而变化的趋势。某一溶液的最初 pH 值是 6，对不含氮玻璃，经过 7h 后该溶液 pH 值变成 9，但对于含氮玻璃，经过 25h 后才达到 9。含氮玻

璃耐蚀性的提高归功于这类玻璃有更高的填充密度。

6.3 硼硅酸盐玻璃

核废料玻璃学术界已广泛调查了硼硅酸盐玻璃的耐久性。这里并不打算综述所有有关核废料玻璃的文献，但 Jantzen[26]最近发表的一篇文章，较好地描述了 Pourbaix 图在预测核废料玻璃溶解中的应用。Jantzen 全面解释了 pH、Eh、活度、水合化自由能以及玻璃溶解之间的相互关系。已证明，溶液 Eh 对网络溶解的影响比 pH 的小 20 倍。但是当对氧化还原敏感的元素从玻璃里被溶解出来时，溶液的 Eh 会产生更大的影响。Jantzen 还总结，耐蚀性差的玻璃的水合自由能负值更大，因而在溶液里释放出更多的硅和硼。硼的释放量高于硅的原因是，与氧化硅玻璃相比，硼玻璃在任何给定 pH 值下，有更大的溶液活度。对于硼硅酸盐玻璃和核废料的水溶液腐蚀感兴趣的读者，列于第 5 章的参考文献[26～30]是很好的信息源。

经过初期的熔化和冷却而产生相分离之后，硼硅酸盐玻璃需要进一步热处理。在这些玻璃上，有一表面层因 Na_2O 和 B_2O_3 的选择性蒸发而形成。几个研究者已观察到了这些表面层的形成。这一富氧化硅的表面层会影响生产 Vycor™类型玻璃所需的后续清洗过程[38]。如果在热处理之前，去除了水合表面层，那么就能几乎完全消除该富氧化硅层。

Takamori 和 Tomozawa[39]显示，具有交链接微观结构的硼硅酸盐玻璃在 3mol/L HCl 溶液里的溶解率取决于可溶相的成分。该交链接微观结构的成分和尺寸也取决于相分离热处理过程的温度和时间。Taylor 等人[40]认为，经相分离的低碱硼硅酸盐玻璃，在耐蚀性强的富氧化硅相中，形成耐蚀性差的富 Na_2O 和 B_2O_3 的弥散相。在去离子蒸馏水中的总耐蚀性主要取决于钠碱的含量，当成分中含有大约 3% 的 Na_2O(摩尔分数)时，耐蚀性最好。耐蚀性也取决于 SiO_3/B_2O_3 的比率，氧化硅含量越高的

玻璃越耐蚀。Kinoshita 等人[41]在碱硼硅酸盐玻璃的研究中，把 Si/B 比率的影响与溶解率相联系。当 Si/B 比率低时，玻璃在 pH=2 的 HCl/氨基乙酸溶液里以快速、稳定的溶解率协同性地溶解。更高的 Si/B 比率引起留在富氧化硅层后的钠和硼被选择性地溶解掉，而该表面层导致溶解率随时间而减少。

在与硼硅酸盐玻璃极为相关的研究里，El-Hadi 等人[42]调查了钠碱添加到 B_2O_3 及其对耐蚀性的影响，而硼盐玻璃的耐蚀性通常都很差。对酸和碱都增加的耐蚀性与硼的配位数因碱性增加而从 3 变化到 4 有关。随着碱含量的增加，碱硼酸盐玻璃的密度也增加，这预示了配位数的变化产生更致密、更难以被腐蚀的结构。不同二价金属氧化物添加到硼酸锂玻璃也以如下顺序增加耐蚀性：CdO＞ZnO＞PbO＞SrO＞BaO。

Katayama 等人[43]研究了 pH 值为 4、温度为 50℃ 的不同种酸的侵蚀，他们发现，硼钡硅酸盐玻璃的腐蚀以乙酸、柠檬酸、硝酸、酒石酸和草酸的顺序减小。Walters[44]揭示了正交磷酸随温度而变化的腐蚀机理。在高于 175℃ 时的显著腐蚀起因于酸的脱水。在更高温度，酸浓缩并与玻璃反应，形成一个 SiP_2O_7 保护层。该障碍层的形成引起的应力足以产生强度损失并引起机械失效。

Metcalf 和 Schmitz[45]研究了 E-玻璃纤维在潮湿的室温大气中的应力腐蚀，他们建议，由氢离子引起的碱离子交换导致表面拉伸应力的发展，该应力足以引起失效。

Preist 和 Levy[46]调查了溶解水量对硼硅酸盐玻璃耐酸蒸气（高于沸腾的 20%HCl）腐蚀性的影响。水含量的增加与腐蚀性的增强有关。

6.4 含铅玻璃

Yoon[47]发现，当含铅玻璃与各种饮料接触时，铅的释放量是 pH 值的线性函数。低 pH 值的饮料（如橙汁或可乐）对铅的侵

蚀比中性饮料(如牛奶)要轻。Das 和 Douglas[14] 以及 Pohlman[48]也报道了这一腐蚀与 pH 的相关性。Yoon[49]随后又报道,如果铅与碱的物质的量之和与氧化硅物质的量的比率保持在 0.7 之下,那么单位小时内的释放量减至最小。如果超出这一比率,铅的释放随 PbO 含量的增加而线性地增加。Lehman 等人[50]报道,除 Na_2O-PbO-SiO_2 成分外,对于含有 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 或 B^{3+} 阳离子的更复杂成分,临界比率值要略微高一些。在这些复杂成分里,铅的释放是非线性的,但是随着改性剂物质的量的增加而增加。Lehman 等人将释放或腐蚀的机理与非桥接氧的浓度相联系。为了使改性剂阳离子更容易扩散,需要一个临界浓度。据报道,它是每摩尔形成玻璃阳离子的非桥接氧数等于 1.4 时对应的浓度值。

总之,混合碱降低由乙酸腐蚀引起的铅释放量,使其低于单碱-Pb-硅酸盐玻璃的释放量;铅释放量随碱土离子半径的增加而增加,但是两个或更多碱土的联合导致更低的铅释放;Al_2O_3 和 ZrO_2 都降低铅的释放;B_2O_3 增加铅的释放。在黏土基陶瓷体上涂敷很薄的釉层可以减少铅的释放,因为釉层和基体间的相互作用使釉层表面生成更高浓度的 Al_2O_3 和 SiO_2[51]。

Haghjoo 和 McCauley[52]发现,在硅酸铅玻璃中用少量的 ZrO_2 和 TiO_2(0.05%~0.15%(摩尔分数))进行替代可降低铅离子在 0.25% HCl 中溶解度一个数量级。Al_2O_3 的添加有较少的影响,而添加 CaO 基本上没有什么影响。

这些含铅玻璃的腐蚀机理类似于 Charles[4]提出的碱硅酸盐玻璃的腐蚀机理。反应速率取决于大块玻璃和酸溶液之间的浓度梯度以及通过反应层的扩散系数。总之,最佳耐蚀性与紧密而又强力键接的玻璃结构有关。这又进一步导致低的线膨胀系数和高软化点[53]。

6.5 含磷玻璃

对磷酸盐玻璃腐蚀的研究表明,玻璃结构对溶解率起着非

常重要的作用。磷酸盐玻璃以 PO_4 四面体链为特征。随着这些玻璃的改性剂(碱或碱土)含量增加,在这些链之间的交叉连接增加。当只有极少交叉连接存在时,腐蚀严重。当交叉连接数量多时,腐蚀较轻。类似现象也存在于其他可形成链结构的玻璃形成阳离子(B^{3+} 和 V^{5+})。

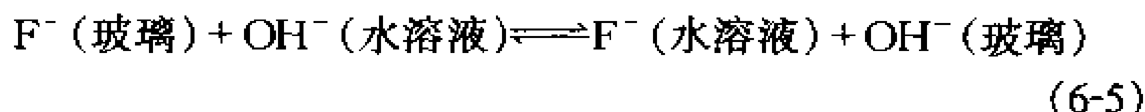
生物活性玻璃(极为有益的腐蚀形式)已经被开发出来,这类玻璃表面一旦被侵蚀,就会在表面上形成羟磷灰石晶体,而该表面起着骨质矿化的形核地域的作用。Clark 等人[54]在研究含 P_2O_5 的碱石灰玻璃的水溶液腐蚀中,发现有双反应层形成,该反应层由相邻玻璃的富氧化硅区域和相邻水溶液的富 Ca-P 反应层所构成。Ca-P 膜最终晶体化成磷灰石结构,在移植应用中,这提供了一个将玻璃黏合到骨头上的良好机制。为使这些成分对水介质保持高度活性,生物活性玻璃成分中必须含有少于 60% 的 SiO_2(摩尔分数)、高含量的 Na_2O 和 CaO 高 CaO/P_2O_5 比率[55]。当 SiO_2 含量大于 60%(摩尔分数)时,羟磷灰石反应层在 2~4 周内都不会形成。对于可用在移植中的玻璃,导致富 Ca-P_2O_5 表面膜形成的反应必须发生在移植期间的数分钟内。因而在开发这些材料时,极为关心生物活性对玻璃结构的依赖性。当氧化硅含量超过 60%(摩尔分数)时,玻璃结构从含有多面体链的二维板状变化为在高氧化硅玻璃里普遍存在的三维网络。更为开放的二维结构能使离子交换进行得更快,从而使羟磷灰石成膜更快。

Minami 和 Mackenzie[56]试验了含氧化物添加剂的磷酸钾玻璃的水溶性,发现含 Al_2O_3 和 WO_3 添加剂的玻璃的耐蚀性提高最大。在含 Al_2O_3 或 WO_3 的碱磷酸盐玻璃中,耐蚀性随碱性阳离子半径的减小而增加。这是一个在大多数玻璃里都很普遍的趋势。

6.6　氟化玻璃

最近氟化物玻璃的腐蚀变得颇为重要,这是因为其作为光

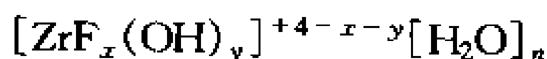
学部件的潜在应用价值得到人们的重视。由于该种玻璃有出色的 IR 透射性能[57],可以用于氟离子选择电极的隔膜。这些玻璃的腐蚀通常以双界面层为特征:一个由水合化物构成的内层和一个由晶体沉淀形成的非保护性外层。除非有溶解性极大的化合物存在[58,60],该外层通常由 ZrF_4 构成[59],Ravaine 和 Perera[58]描述了形成水合界面层的交换反应,如式 6-5 所示;



$$F^-(\text{玻璃}) + OH^-(\text{水溶液}) \rightleftharpoons F^-(\text{水溶液}) + OH^-(\text{玻璃}) \tag{6-5}$$

Simmons 和 Simmons[60]研究了氟化锆玻璃在水(pH = 5.6)中的腐蚀。发现在改性添加剂的溶解度和玻璃耐蚀性之间存在着对应关系。据研究发现,那些具有最大水溶性的添加剂使玻璃的溶解度最大。ZrF_4、BaF_2 和 LaF_3 表现出较低的溶解度。锆和钡的含量以及溶液 pH 值的漂移控制着所有玻璃的腐蚀行为。其他改性添加剂对腐蚀的影响很有限。对于 ZBL 玻璃的腐蚀率的影响顺序是 Zr>Ba≫La。当加入 Al 后,这一顺序变为 Al>Zr≫Ba>La;而加入 Li 后,该顺序变为 Li>Al>Zr>Ba≫La。当用 Na 替代 Li 时,Al 导致的腐蚀率比 Na 的低,而其他元素顺序保持不变。添加铅的最大效果是使各种成分玻璃的腐蚀率没有随时间而出现明显的减小。

氟化锆玻璃和硅酸盐玻璃之间的主要差别是腐蚀过程中 pH 值的漂移。氟化锆使溶液 pH 值朝着酸性值方向移动。对于 ZrBaLaAlLi 氟化物玻璃,据发现,平衡溶液的 pH 是 2.6。对各种添加剂晶体形式的进一步研究显示,pH 值下降的主要原因是 ZrF_4 的水解形成络合物。



$$[ZrF_x(OH)_y]^{+4-x-y}[H_2O]_n$$

有趣的是,即使暴露在 80℃、100%RH 环境里长达一个星期,这些玻璃仍对大气湿度表现出最低的腐蚀。对于暴露于室温条件下 30 天的 ZBL 玻璃,Gbogi 等人[61]报道了相似的结果;而 Robinson 和 Drexhage[62]报道,在高达 200℃ 下,含 ThF_4 的氟

化物玻璃没有腐蚀发生。

腐蚀率对时间的相关性随着重金属氟化物添加剂的成分而变化[58]。含有 Zr、Ba 和 Th、U、Ba 和 Mn、Sc、Ba 和 Y 成分的玻璃的腐蚀率随时间表现出持续性减小。那些含 Th、Ba、Mn 和 Yb 或 Th、Ba、Zn 和 Yb 的玻璃表现出最小的腐蚀率。而那些含 Pb、K、Ga、Cd、Y 和 Al 的玻璃腐蚀率却出现一个平台。Ravaine 和 Perera 也报道了一个氟化物离子导电性与腐蚀率之间的直接关系。只有 Sc、Ba 和 Y 成分的玻璃不形成晶体沉淀外层。

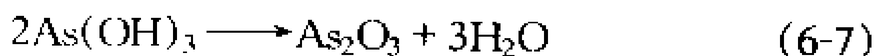
据研究报道，含 Zn-Ba-Y-Th、Zn-Ba-Yb-Th 或 Zn-Ba-Yb-Th-Na 的钍基玻璃的耐溶解性比对应的锆基玻璃的高出 50～100 倍[63]。

6.7　硫化-卤化玻璃

Lin 和 Ho[64]研究了置于中性、酸性和碱性溶液中的 As-S-I 玻璃的化学耐久性。这些玻璃对中性和酸性溶液(pH 2～8)表现出很强的耐蚀性，但在碱性溶液中，它们则形成硫代亚砷酸盐或硫代砷酸盐：

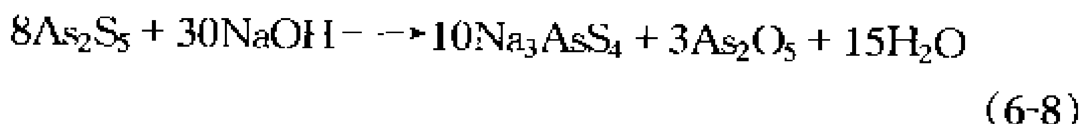


$$As_2S_3 + 3NaOH \longrightarrow Na_3AsS_3 + As(OH)_3 \qquad (6\text{-}6)$$



$$2As(OH)_3 \longrightarrow As_2O_3 + 3H_2O \qquad (6\text{-}7)$$

或：



$$8As_2S_5 + 30NaOH \longrightarrow 10Na_3AsS_4 + 3As_2O_5 + 15H_2O \qquad (6\text{-}8)$$

随着 pH 值从 10 增至 14，腐蚀率增加大约 400 倍。更高的碘含量降低耐蚀性。对于给定的碘含量，增加砷含量也会降低耐蚀性。以失重对时间平方根作图呈线性，表明是一个扩散控制的过程。碱性溶液的腐蚀率随温度线性增加。Lin 和 Ho 断定，这些玻璃的低溶解度与 As—S 键在本质上高度共价的事实是一致的。

参考文献

1 J. R. Hutchins, III and R. V. Harrington, "Glass", in Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Vol 10, Wiley, New York, 1966, p. 572

2 F.F-Y. Wang and F.V. Tooley, "Influence of Reaction Products on Reaction Between Water and Soda-Lime-Silica Glass", J. Am. Cer Soc., 41 (12) 521-4 (1958).

3 H.E. Simpson, "Study of Surface Structure of Glass as Related to Its Durability", J. Am. Cer. Soc., 41 (2) 43-9 (1958).

4 R. J. Charles, "Static Fatigue of Glass: I", J. Appl. Phys. 29 (11) 1549-53, (1958).

5 V.H. Scholze, D. Helmreich, and I. Bakardjiev, "Investigation of the Behavior of Soda-Lime-Silica Glasses in Dilute Acids" (Gr), Glass Tech. Ber., 48 (12) 237-47 (1975).

6 D. M. Sanders and L. L. Hench, "Mechanisms of Glass Corrosion", J. Am. Cer. Soc., 56 (7) 373-7 (1973).

7 Yu. A. Schmidt, Structure of Glass, Vol. 1, trans from the Russian, Consultants Bureau, New York, 1958.

8 Z. Boksay, G. Bouquet, and S. Dobos, "Diffusion Processes in the Surface Layer of Glass", Phys. Chem. Glasses, 8 (4) 140-4, (1967).

9 R. H. Doremus, "Interdiffusion of Hydrogen and Alkali Ions in a Glass Surface", J. Non-Cryst. Solids, 19, 137-44 (1975).

10 Z. Boksay, G. Bouquet, and S. Dobos, "The Kinetics of the Formation of Leached Layers on Glass Surfaces", Phys. Chem. Glasses, 9 (2) 69-71 (1968).

11 C. R. Das, "Reaction of Dehydrated Surface of Partially Leached Glass with Water", J. Am. Cer. Soc., 62 (7-8) 398-402 (1979).

12 M. A. Rana and R. W. Douglas, "The Reaction between Glass and Water. Part 1. Experimental Methods and Observations", Phys. Chem. Glasses, 2 (6) 179-95 (1961).

13 M. A. Rana and R. W. Douglas, "The Reaction between Glass and Water. Part 2. Discussion of Results", Phys. Chem. Glasses, 2 (6) 196-205 (1961).

14 C. R. Das and R. W. Douglas, "Studies on the Reaction between Water and Glass. Part 3.", Phys. Chem. Glasses, 8 (5) 178-84 (1967).

15 R. W. Douglas and T. M. M. El-Shamy, "Reaction of Glass with Aqueous Solutions", J. Am. Cer. Soc., 50 (1) 1-8 (1967).

16　S. Wood and J. R. Blachere, "Corrosion of Lead Glasses in Acid Media: I, Leaching Kinetics", J. Am. Cer. Soc, 61 (7-8) 287-92 (1978).
17　R. A. Eppler and W F. Schweikert, "Interaction of Dilute Acetic Acid with Lead-Containing Vitreous Surfaces", Ceram. Bull. 55 (3) 277-80 (1976).
18　C.R. Das, "Chemical Durability of Sodium Silicate Glasses Containing Al_2O_3 and ZrO_2", J. Am. Cer. Soc., 64 (4) 188-93 (1981).
19　A. Paul, "Chemical Durability of Glass", Chp. 4 in Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, New York, 1982, pp.108-47.
20　A. Paul, "Chemical Durability of Glasses", J. Mater. Sci., 12 (11) 2246-68 (1977).
21　A. Paul and A. Youssefi, "Alkaline Durability of Some Silicate Glasses Containing CaO, FeO, and MnO", J. Mater. Sci., 13 (1) 97-107 (1978).
22　R.G. Newton and A. Paul, "A New Approach to Predicting the Durability of Glasses from Their Chemical Composition", Glass Tech., 21 (6) 307-9 (1980).
23　C.M. Jantzen, "Thermodynamic Approach to Glass Corrosion" Chp. 6 in Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors, D.E. Clark & B.K. Zoitos (eds), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1992, pp. 153-215.
24　M.J. Plodinec, C.M. Jantzen, and G.G. Wicks, "Thermodynamic Approach to Prediction of the Stability of Proposed Radwaste Glasses", in Advances in Ceramics, Vol. 8: Nuclear Waste Management, G.G Wicks and W.A. Ross (eds), Am. Cer. Soc., Columbus, OH, 1984, pp. 491-5.
25　C.M. Jantzen and M.J. Plodinec, "Thermodynamic Model of Natural, Medieval and Nuclear Waste Glass Durability", J. Non-Cryst. Solids, 67, 207-23 (1984).
26　C.M Jantzen, "Nuclear Waste Glass Durability: I, Predicting Environmental Response from Thermodynamic (Pourbaix) Diagrams", J. Am. Cer. Soc., 75 (9) 2433-48 (1992).
27　F. M. Ernsberger, "Structural Effects in the Chemical Reactivity of Silica and Silicates", J. Phys. Chem. Solids, 13 (3-4) 347-51 (1960).
28　D-T. Liang and D.W Readey, "Dissolution Kinetics of Crystalline and Amorphous Silica in Hydrofluoric-Hydrochloric Acid Mixtures", J. Am. Cer. Soc., 70 (8) 570-7 (1987).

29 T.H. Elmer and M.E. Nordberg, "Solubility of Silica in Nitric Acid Solutions", J. Am. Cer. Soc., 41 (12) 517-20 (1958).

30 G.S. White, D.C. Greenspan, and S.W. Freiman, "Corrosion and Crack Growth in 33% Na_2O-67%SiO_2 and 33% Li_2O-67% SiO_2 Glasses", J. Am. Cer. Soc., 69 (1) 38-44 (1986).

31 F.R. Bacon and G.L. Calcamuggio, "Effect of Heat Treatment in Moist and Dry Atmospheres on Chemical Durability of Soda-Lime Glass Bottles", Am. Cer. Soc. Bull., 46 (9) 850-5 (1967).

32 C.K. Wu, "Nature of Incorporated Water in Hydrated Silicate Glasses", J. Am. Cer. Soc., 63 (7-8) 453-7 (1980).

33 M. Tomozawa, C.Y. Erwin, M. Takata, and E.B. Watson, "Effect of Water Content on the Chemical Durability of $Na_2O \cdot 3SiO_2$ Glass", J. Am. Cer. Soc., 65 (4) 182-3 (1982).

34 R.F. Bartholomew and T.R. Kozlowski, "Alkali Attack of Glass Surfaces by Molten Salts", J. Am. Cer. Soc., 50 (2) 108-11 (1967).

35 S.M. Budd, "Mechanism of Chemical Reaction Between Silicate Glasses and Attacking Agents: I, Electrophilic and Nucleophilic Mechanism of Attack", Phys. Chem. Glasses, 2 (4) 111-4 (1961).

36 R.E. Loehman, "Preparation and Properties of Yttrium-Silicon-Aluminum Oxynitride Glasses", J. Am. Cer. Soc., 62 (9-10) 491-4 (1979).

37 G.H. Frischat and K. Sebastian, "Leach Resistance of Nitrogen-Containing Na_2O-CaO-SiO_2 Glasses", J. Am. Cer. Soc., 68 (11) C305-7 (1985).

38 H. P. Hood and M. E. Nordberg, "Method of Treating Borosilicate Glasses", U.S. Patent 2,215,039, September 17, 1940.

39 T. Takamori and M. Tomozawa, "HCl Leaching Rate and Microstructure of Phase-Separated Borosilicate Glasses", J. Am. Cer. Soc., 61 (11-12) 509-12 (1978).

40 P. Taylor, S.D. Ashmore, and D.G. Owen, "Chemical Durability of Some Sodium Borosilicate Glasses Improved by Phase Separation", J. Am. Cer. Soc., 70 (5) 333-8 (1987).

41 M. Kinoshita, M. Harada, Y. Sato, and Y. Hariguchi, "Percolation Phenomenon for Dissolution of Sodium Borosilicate Glasses in Aqueous Solutions", J. Am. Cer. Soc., 74 (4) 783-7 (1991).

42 Z.A. El-Hadi, M. Gammal, F.M. Ezz-El-Din, and F.A. Moustaffa, "Action of Aqueous Media on Some Alkali-Borate Glasses", Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull., 32 (1-2) 15-9 (1985).

43 J. Katayama, M. Fukuzuka, and Y. Kawamoto, "Corrosion of Heavy Crown Glass by Organic Acid Solutions", Yogyo Kyokai Shi, 86 (5) 230-7, (1978).

44 H.V. Walters, "Corrosion of a Borosilicate Glass by Orthophosphoric Acid", J. Am. Cer Soc., 66 (8) 572-4 (1983).

45 A. G. Metcalfe and G. K. Schmitz, "Mechanism of Stress Corrosion in E Glass Filaments", Glass Technol., 13 (1) 5-16, (1972).

46 D.K. Priest and A.S. Levy, "Effect of Water Content on Corrosion of Borosilicate Glass", J. Am. Cer. Soc., 43 (7) 356-8 (1960).

47 S. C. Yoon, "Lead Release from Glasses in Contact with Beverages", M.S. thesis, Rutgers University, New Brunswick, N.J., 1971.

48 H. J. Pohlman, "Corrosion of Lead-Containing Glazes by Water and Aqueous Solutions", Glastech. Ber., 47 (12) 271-6, (1974).

49 S. C. Yoon, "Mechanism for Lead Release from Simple Glasses", Univ. Microfilms Int. (Ann Arbor, Mich.) Order No. 73-27,997, Diss. Abstr. Int., B34 (6) 2599 (1973).

50 R. L. Lehman, S. C. Yoon, M. G. McLaren, and H. T. Smyth, "Mechanism of Modifier Release from Lead-Containing Glasses in Acid Solution", Ceram. Bull., 57 (9) 802-5, (1978).

51 Lead Glazes for Dinnerware, International Lead Zinc Research Organization Manual, Ceramics I, International Lead Zinc Research Organization and Lead Industries Association, New York, 1974.

52 M. Haghjoo and R.A. McCauley, "Solubility of Lead from Ternary and Quaternary Silicate Frits", Cer. Bull., 62 (11) 1256-8 (1983).

53 H. Moore, "The Structure of Glazes", Trans. Brit. Ceram. Soc., 55, 589-600, (1956).

54 A. E. Clark, C. G. Pantano, and L. L. Hench, "Spectroscopic Analysis of Bioglass Corrosion Films", J. Am. Cer. Soc., 59 (1-2) 37-9, (1976).

55 L.L. Hench, "Surface Modification of Bioactive Glasses and Ceramics", Chp. 9 in Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors, D.E. Clark & B.K. Zoitos (eds), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1992, pp. 298-314.

56 T. Minami and J.D. Mackenzie, "Thermal Expansion and Chemical Durability of Phosphate Glasses", J. Am. Cer. Soc., 60 (5-6) 232-5 (1977).

57 G.E. Murch (ed), Materials Science Forum, Halide Glasses I & II, Proceedings of the 3rd International Symposium on Halide Glasses, Rennes, France, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1985

58 D. Ravaine and G. Perera, "Corrosion Studies of Various Heavy-Metal Fluoride Glasses in Liquid Water: Application to Fluoride-Ion-Selective Electrode", J. Am. Cer. Soc., 69 (12) 852-7 (1986).

59 R.H. Doremus, N.P. Bansal, T. Bradner, and D. Murphy, "Zirconium Fluoride Glass: Surface Crystals formed by Reaction with Water", J. Mater. Sci. Lett., 3 (6) 484-8 (1984).

60 C.J. Simmons and J.H. Simmons, "Chemical Durability of Fluoride Glasses: I, Reaction of Fluorozirconate Glasses with Water", J. Am. Ceram. Soc., 69 (9) 661-9 (1986).

61 E.O. Gbogi, K. H. Chung, C.T. Moynihan, and M.G. Drexhage, "Surface and Bulk -OH Infrared Absorption in ZrF_4- and HfF_4-Based Glasses", J. Am Cer. Soc., 64 (3) C51-53 (1981).

62 M. Robinson and M.G. Drexhage, "A Phenomenological Comparison of Some Heavy Metal Fluoride Glasses in Water Environments", Mater. Res. Bull., 18, 1101-12 (1983).

63 C.J. Simmons, S. Azali and J.H. Simmons, "Chemical Durability Studies of Heavy Metal Fluoride Glasses", Extended Abstract # 47, 2nd International Symp. on Halide Glasses, Troy, NY, (1983)

64 F.C. Lin and S. -M. Ho, "Chemical Durability of Arsenic-Sulfur-Iodine Glasses", J. Am. Cer. Soc., 46 (1) 24-8 (1963).

据我所知，同质的材料不存在，相同状态的应力也尚未遇到。

奥托·莫尔(OTTO MOHR)

7 性能与腐蚀

7.1 概述

受腐蚀影响的最重要性能或许是机械强度。尽管其他性能也受腐蚀影响，但它们通常不导致失效，而失效常常与强度变化相联系。强度损失不完全是腐蚀的机械效应，因为很多情况下，腐蚀的影响反而导致强度的增加。腐蚀产生的强度增加是试样表面层中裂缝和裂纹被愈合的结果，这常常起因于基体杂质扩散至表面。因为表面层与基体之间的热膨胀性不同，表面化学改变也许会在表面形成压应力层。表面改性层的比体积比基体的大也会形成表面压应力层。

环境加速的强度损失起源于如下现象：

(1) 由于表面和基体之间热膨胀的过度不匹配，而造成表面改性层开裂；

(2) 二次相在高温下熔融；

(3) 高温下玻璃晶界相的黏度降低；

(4) 在表面晶体相中的多晶形转变引起的表面开裂；

(5) 形成低强度相的变异；

(6) 空洞和蚀坑的形成，对于氧化腐蚀尤其明显；

(7) 裂缝生长。

用于描述这些现象的术语被称为应力腐蚀或应力腐蚀断裂。当材料置于腐蚀性环境中并受到外部机械负荷的影响时，就会发生这类腐蚀。应力腐蚀断裂意味着，外加应力和腐蚀环境这一对参数必须同时能起作用。撤除外加应力或腐蚀环境都将阻止断裂。

氧化常常导致陶瓷成分和结构的改变，尤其是引起表面层和晶界相的改变，这些改变随后能够引起物理性能的明显变化，如密度、热膨胀、热导率和电导率的变化。只有对腐蚀机理和动力进行深入调查后，才能推断出这些变化对力学性能的影响。例如，硅基陶瓷的氧化是活性还是钝性，取决于曝晒期间存在的氧分压(参见第 5 章 5.2.2 节对 SiC 和 Si_3N_4 氧化的讨论)。当 p_{O_2}低时，形成气态 SiO，导致材料急剧损失，并且通常也引起强度损失。当 p_{O_2}高时，形成能使强度增加的 SiO_2，这取决于实际暴露的温度和时间，及强度试验是在室温还是高温下进行。研究人员应该充分意识到，高温空气(也许还包括湿度)中进行的力学性能试验使很多材料暴露在一个腐蚀性的环境中。

受低于临界应力的恒定负荷的长期作用后，陶瓷的失效被称为静态疲劳或延迟失效。如果以不变的应力速率施加负荷，那么称为动态疲劳。如果该负荷被加载、卸载，然后又被加载，长时间如此循环后所造成的失效被称为循环疲劳。众所周知，脆性断裂之前常常是亚临界裂缝的生长，这一生长过程导致强度的时间相关性。正是环境对亚临界裂缝生长的影响产生了被称为应力腐蚀断裂的现象。因此疲劳(或延迟失效)和应力腐蚀

断裂都是关于同一现象的。玻璃材料中，延迟失效与玻璃成分、温度和环境（例如 pH 值）有关。优先发生在裂缝尖端的应变材料分子键的化学反应是造成失效的原因，该反应速率对应力敏感。有些晶体材料也表现出与玻璃类似的延迟失效。

裂缝速度与外加应力（即应力强度因素 K_I）之间的实验关系因此极为重要。不同数学关系与实验数据的拟合导致了各种不同类型方程。它们要么是普遍应用的幂指数律类型，要么是一些指数形式。幂指数律方程如下：

$$v = A(K_I/K_{IC})^n \tag{7-1}$$

式中，A 是材料常数（强烈依赖于环境、温度等），n 是应力腐蚀敏感性参数（较少依赖于环境），K_I 是外加应力强度，K_{IC}是临界应力强度因子。该方程因其简单性而最经常被应用。正是 n 值决定材料对亚临界裂缝生长的敏感性。最终使用寿命的预测对 n 值非常敏感。然而，幂指数律并不总是最好的表述。Jakus 等人[1]根据 4 种不同材料和环境的动态疲劳实验数据，评估了静态疲劳寿命的预测。这些材料是在 1200℃ 空气中的热压氮化硅、在潮湿空气中的氧化铝、在空气中的光纤及水中的碱石灰玻璃。他们发现，裂缝速度方程的指数形式更好地预言了氮化硅和光纤的寿命，但是裂缝速度方程的幂指数律形式更好地预言了氧化铝和碱石灰玻璃的寿命。因此他们总结，应该在几种不同的负载条件下采集数据，然后选取能最好代表所有数据来作出寿命预测的裂缝速度方程。Matthewson[2]曾报道，在室温空气中测试时，某一特殊光纤材料对指数形式拟合得最好，然而当在 25℃、pH=7 的缓冲溶液里测试时，该材料对幂指数律方程拟合得最好。Matthewson 建议，适用于所有环境、独一无二的动力学模型或许并不存在，而且由于幂指数律预测的寿命最乐观，所以并不适用于设计目的。

可以用直接和间接的方法评估裂缝（生长）速度。在直接方法中，裂缝速度被作为外加应力的函数而被确定。这些包括采

用诸如双悬臂梁方法、双扭矩方法及边沿或中心裂纹试样方法。间接方法通常在不透明试样上进行,并根据强度测量来推测裂缝速度。一个常见的间接方法是,把失效时间作为外加负荷的函数。除了恒负荷技术,恒应变技术也被采用。其他被用于评估腐蚀对陶瓷力学性能影响的方法包括:

(1) 暴露于腐蚀性环境后(在室温进行强度试验),断裂强度损失百分比;

(2) 暴露于腐蚀性环境期间,在某一高温下的断裂强度;

(3) 暴露于腐蚀性环境期间,蠕变抗力的评估;

(4) 暴露于腐蚀性环境和静态负荷之后,强度分布的确定。这种类型的评估通常显示裂纹总体的动态性质。

因为硅酸盐玻璃的各向同性和均匀性,所以绝大多数机理研究都是采用这些材料来进行的。

7.2 机理

7.2.1 晶体材料

文献里描述了几种机理,其中一些机理的提出是因为环境的不同。仍然有疑问的最重要区域或许是裂缝尖端,即在那里究竟发生了什么?虽然 Evans 和合作者[3~5]描述的机理涉及一个内在的和微量的二次非晶相的影响,但是全面的影响应该很类似于固体与腐蚀性环境接触时的情况。腐蚀性环境要么直接向裂缝尖端提供非晶相,要么通过改性在裂缝尖端形成非晶相。在基本上是单相的多晶的氧化铝中发生应力腐蚀断裂,Johnson 等人[3]认为,这是因为内裂纹尖端所含的非晶相渗透到晶界,这样随后引起局部蠕变脆裂。如果裂缝尖端的非晶相贫化,那么裂缝钝化将发生。

根据 Lange[6,7]的研究,高温强度降低是由于应力作用下的裂缝扩展,该应力值低于断裂所需的临界外加应力。这种类型

的裂缝扩展被称为亚临界裂缝扩展。它是由位于晶粒交界处的玻璃晶界相的气蚀所引起。裂缝尖端周围的应力场所造成的玻璃相气蚀使晶界易于滑移,因而使裂缝能在低于临界值的应力作用下扩展。尽管也存在其他的因素诸如晶粒和位错滑移,但Chuang[8]所报道的表面和晶界自扩散被认为是高温下气穴生长的控制因素。

Cao等人[5]相信,高温应力腐蚀机理是因为从裂缝表面到腐蚀性非晶相的扩散,这个被应力增强的扩散加速了裂缝沿晶界的扩展。他们作出如下假设:

(1) 在裂缝尖端之后是平的裂缝表面;

(2) 主扩散流流向裂缝尖端;

(3) 液体中的固体处于平衡浓度;

(4) 裂缝表面曲率引起裂缝尖端液体中的固体量减少;

(5) 足够慢的裂缝尖端速度使黏滞的液体能够流入尖端;

(6) 忽略垂直于裂缝平面的化学位梯度。

Cao等人指出,这一机理最有可能发生在含有不连续非晶相的材料中。在晶界具有较小两面角(参阅第2章第2.6节,表面能对二面角影响的讨论)和含有低黏度的非晶相的系统对快速裂缝扩展的系统最敏感。因而最主要是固体被非晶相润湿,因为较好润湿的相形成诱发尖锐裂缝尖端的小二面角。

7.2.2 玻璃体材料

众所周知,氢氟酸浸蚀能强化硅酸盐玻璃。Hilling和Charles[9]认为,这是一个与表面裂缝尖端曲率半径增加有关的现象,与曲率相关的均匀侵蚀速率和腐蚀介质导致尖端曲率半径的增加。裂缝尖端曲率半径变大增加了失效所需的临界应力。Bando等人[10]给出了裂纹在氧化硅玻璃薄膜中钝化的透射电子显微镜的直接证据。尽管还不清楚沉积物是否显著增加强度,但这一结果支持了由Ito和Tomozawa[11]提出的裂纹尖端钝

化的溶解/沉积理论。然而，Charles[12]总结道，在外加应力的影响下，腐蚀反应速率对应力敏感，导致在裂纹尖端的侵蚀速率增加，因而减少了曲率半径(即更尖锐的裂纹尖端)，降低了强度。

玻璃的静态疲劳是已知多年的事实，过去数十年的研究已经解释了这一行为产生的原因。现在认为，水蒸气和玻璃表面之间的反应取决于应力，并在玻璃受到静态负荷时，最终导致失效。正如 Weiderhorn[13]所报道的，裂缝速度与对应外加力的图例显示出 3 个行为区域(图 7-1)。在第一区域中，裂缝速度取决于外力。该区域具有准确曲线位置，其斜率取决于湿度。湿度越高，裂缝扩展越快，而且能在更低外力下扩展。另外，Wiederhorn 和 Bolz[14]认为，第一区域的曲线位置和斜率取决于玻璃成分(抗应力腐蚀的顺序为：熔融氧化硅＞铝硅酸盐＞硼硅酸盐＞碱石灰硅酸盐＞硅酸铅)。Wiederhorn 和 Johnson[15]还显示，这一区域取决于 pH。在第二区域，裂缝速度与外力无关。更高湿度下，该部分曲线移向更高速度。在第三区域，裂缝速度又与外力相关，但斜率大得多，这显示出该区域有不同的裂缝扩展机理。第三区域与湿度无关。

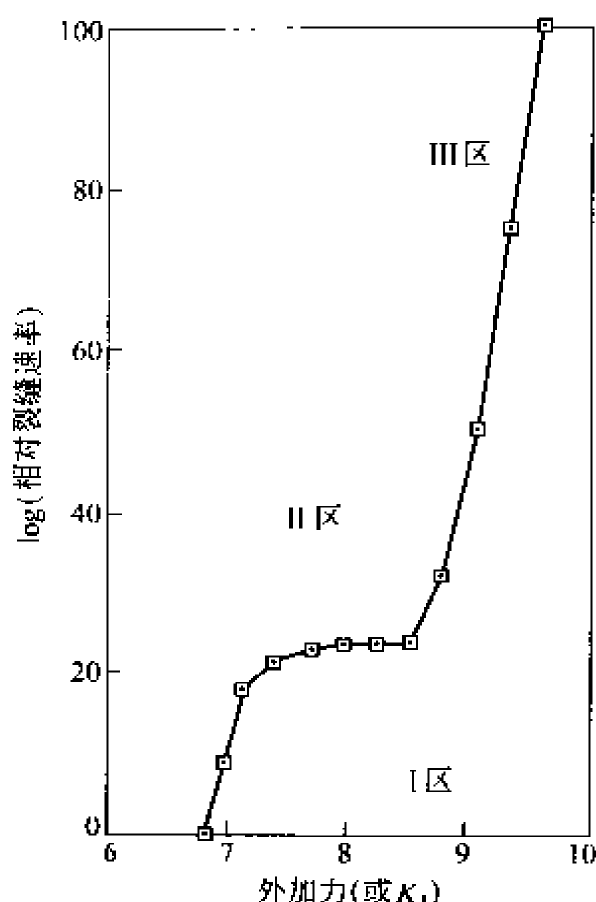


图 7-1 裂缝速率与外加力(或 K_I)
(依据 Wiederhorn 的研究，参考文献[13])

Wiederhorn[16]证实，玻璃中的裂缝生长取决于裂缝尖端环

境的 pH 值，并且受玻璃成分所控制。Wiederhorn 和 Johson[15] 解释道，在高裂缝速度下，玻璃成分（氧化硅、硼硅酸盐和碱石灰玻璃）控制裂缝尖端的 pH；在低裂缝速度下，电解质控制裂缝尖端的 pH 值。他们研究了裂缝速度作为外加应力强度的函数关系。他们借助如下用于双悬臂梁试样的方程来确定外加应力强度：

$$K_{\mathrm{I}}=\frac{PL(3.467+2.315t/L)}{(wa)^{1/2}t^{3/2}} \tag{7-2}$$

式中 P——外加负荷；

L——裂缝长度；

w——总厚度；

a——臂厚；

t——半宽度。

速度与 K_{I} 曲线的实际形状由腐蚀过程与应力-腐蚀过程之间的平衡所决定。前一过程往往增加裂缝尖端半径，而后一过程往往缩小裂缝尖端半径[17]。

为确定在水介质中的裂缝扩展速度，Wiederhorn 等人[18]提供了一个如下类型的方程：

$$v=v_0a_{\mathrm{H_2O}}\exp(-\Delta G^*/RT) \tag{7-3}$$

式中 v——裂缝扩展速度；

v_0——经验常数；

$a_{\mathrm{H_2O}}$——水的活度；

ΔG^*——激活自由能；

R——气体常数；

T——温度。

通过假设裂缝速度与反应率成正比，该方程从反应率理论推导出来。另外，他们假设，反应级为一级并与溶液里的水有关。在他们研究中的相对高湿度条件下，这是合理的，但根据

Freiman[19]用相对湿度低一半的乙醇所做的研究，这些假设极有可能不正确。在溶液面上的水蒸气活度等于实际蒸汽压与纯水的蒸汽压的比率。对于溶入非水性液体中的水，这一比率等同于溶液面上的相对湿度。这就是为什么裂缝速度取决于相对湿度，而不是水的浓度。因此重要的是，不要仅仅因为某一液体对水的溶解度低，就假设它是惰性的。在高裂缝速度的区域（即第三区域），正是 N 为 6 和 8 之间的乙醇链长决定裂纹速度。

裂缝尖端的 pH 值取决于裂缝尖端溶液与玻璃成分之间的反应以及主体溶液与裂缝尖端溶液之间的扩散。裂缝尖端溶液中的质子与玻璃中的碱之间的离子交换产生 $(OH)^-$ 离子，因而在裂缝尖端导致碱性的 pH 值。而玻璃表面的硅酸和硅醇组的电离在裂缝尖端产生酸性的 pH 值。估计裂缝尖端的 pH 值范围从氧化硅玻璃的大约 4.5 到碱石灰玻璃的大约 12。在高裂缝速度下，裂缝尖端的反应速率加快，玻璃成分控制溶液 pH 值。在低速度下，扩散消耗了裂纹尖端溶液，使之类似于主体溶液。Wiederhorn 和 Johnson[15]总结，在中性和碱性的溶液里，氧化硅最耐静态疲劳；而在酸性溶液里，硼硅酸盐玻璃最佳。

Michalske 和 Bunker[20]以氨水、甲酰胺、联氨、甲醇、甲基甲酰胺（N-methylformamide）和水为环境，提出了一个将氧化硅玻璃的裂缝速度与外加应力强度（K_I）相联系的方程：

$$v = v_0 \exp(nK_I) \tag{7-4}$$

式中 v——裂缝扩展速度；

v_0——经验常数；

K_I——外加应力强度；

n——指数图的斜率。

从裂缝扩展速度与外加应力强度图（与图 7-1 相同）得到氨水、甲酰胺、联氨、甲醇、甲基甲酰胺（N-methylformamide）和水在区域Ⅰ的行为。苯胺、正丙胺、三元丁胺（tert-butylamine）中所含的少量残留水导致以区域Ⅰ和Ⅱ为代表的腐蚀行为。潮湿 N_2 表现

的行为可由所有3个区域来表示。Michalske和Bunker根据表7-1的陈述，解释了每一区域的机理。

所有只表现出区域Ⅰ行为的化学介质都至少有一对靠近不稳定质子的长电子轨道。Michalske和Bunker应用氧化硅表面的OH组振荡频率的飘移得出结论：试验用的所有9种化学介质对氧化硅表面的硅醇组起着有效的碱性作用，因而仅根据化学活度就可预期类似的行为。

表7-1　对图7-1中所示区域的裂纹生长的表述

区　域	表　　述
Ⅰ	裂缝速度（小于10^{-5}m/s）指数性地取决于外加应力强度K_I。裂缝生长由水的腐蚀性作用（离子交换）所控制。如图7-2所示，水的腐蚀作用使Si—O—Si键接破裂
Ⅱ	裂缝速度（10^{-5}m/s<v<10^{-3}m/s）与外加应力强度K_I无关。裂缝生长由水向裂缝尖端的迁移速率所控制
Ⅲ	裂缝速度（大于10^{-3}m/s）指数性地取决于外加应力强度K_I。裂纹生长仅由机械结合的断裂所控制

因此，Michalske和Bunker提出一个位阻模型来解释为什么苯胺、正丙胺、三元丁胺（tert-butylamine）表现出双模态行为。在所有被调查的腐蚀介质中，这些介质的分子最大。分子扩散到裂纹尖端的临界直径被认为小于0.5nm。他们也注意到，随着只表现出区域Ⅰ行为的腐蚀介质分子尺寸的增加，其有效性降低。位阻和化学活度对应力腐蚀断裂动力产生影响的整个区域显得不仅仅对玻璃重要，而且对晶体材料也很重要。

促进裂纹生长的环境介质必须既是电子施主又是质子施主[21]。在碱石灰玻璃里，改性剂离子并不直接参与断裂过程，但也许会改变Si—O桥接键的反应性，影响网络键接的弹性性能。因此静态疲劳由Si—O键与裂纹尖端环境之间被应力提高的反

应速率所控制。

Michalske 和 Freiman[21]描述了一个水与承受应变的 Si—O 键反应的 3 步机理：

(1) 水分子将其氧的单一电子轨道对准 Si，而 Si 含有与氧化硅的氧键接的氢(被应变的 Si—O 键在此处加速反应)；

(2) 伴随着质子转移到氧化硅的氧，电子从水的氧转移到 Si；

(3) 水的氢—氧键破裂，在每一断裂表面，转移过来的氢形成 Si—OH 键。

图 7-2 描述了这一机理。这似乎是一个普遍的机理，至少适用于被吸引到(水的)氧的单一电子对的阳离子。Michalske 等人[23]证实，尽管在细节上有所不同，对氧化铝也是同样的裂解化学吸附机理。在氧化铝中，键不必经过应变就可使吸附发生。

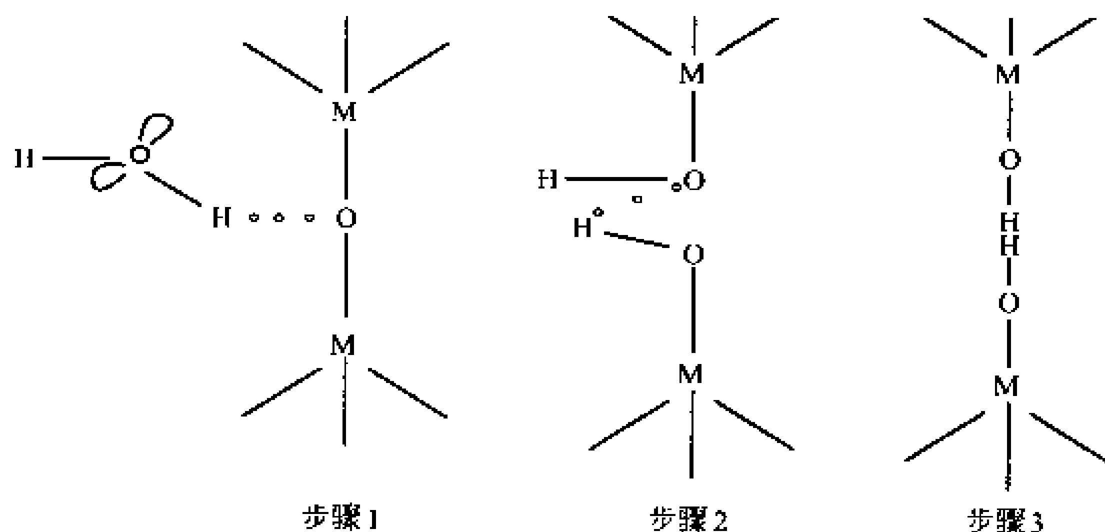


图 7-2　键接破裂机理

(Michalske 和 Freiman 的研究，参考文献[21])

White 等人[24]报道，溶液中的 Li^+ 离子抵消了在高 pH 值溶液中很明显的加速反应速率。在高 pH 值溶液中，由于 OH^- 容易结合，OH^- 控制着键的裂解速率，并在裂纹尖端使 OH^- 不与 Si—O—Si 链接反应。其他碱金属没有表现出这种类型的反应，因为它们并不容易与 OH^- 离子反应。

7.3 具体材料的性能降低

7.3.1 氧化造成的性能降低

7.3.1.1 碳化物和氮化物

如果试样被腐蚀后，为了进行机械试验而被冷却至室温，那么在评估腐蚀的影响时，必须注意到所发生的变化。McCullum等人[25]发现 SiC 的室温抗弯强度随其在 1300℃ 的空气环境中的暴露时间的增加而提高。他们把 SiC 强度的增加归因于形成了能愈合表面裂纹的氧化硅表面薄层；而将 Si_3N_4 的强度下降归咎于形成很厚的、一旦冷却就开裂的氧化硅表面层。氮化物与氧化物之间的体积差以及向方石英或鳞石英的多晶形转变，造成了这个表面氧化层的开裂。暴露时间超过 100h Si_3N_4 的强度并不继续降低，因为当暴露时间超过 100h 后，该层厚度基本上保持不变。

McCullum 等人[25]进行高温试验时发现，SiC 的抗弯强度低于室温测量值，而且不随氧化暴露时间的增加而变化。与室温强度相比，在高温下测试获得较低的强度，这是由于冷却时在表面形成了具有压应力的表面层。相反，当在高于室温的温度下试验时，随暴露时间延长，Si_3N_4 的强度仅略显增加，这源于高温下表面层的完整性。图 7-3 总结了这些数据。

McCullum 等人给出如下方程来估算几种不同 SiC 和 Si_3N_4 试样的动态疲劳：

$$s_f = A's^{(1/n+1)} \qquad (7\text{-}5)$$

式中 s_f——断裂强度；

A'——材料常数；

s——负载速率；

n——应力腐蚀敏感性常数。

虽然他们没有用强度对负载速率作图，但用这些图的斜率可获

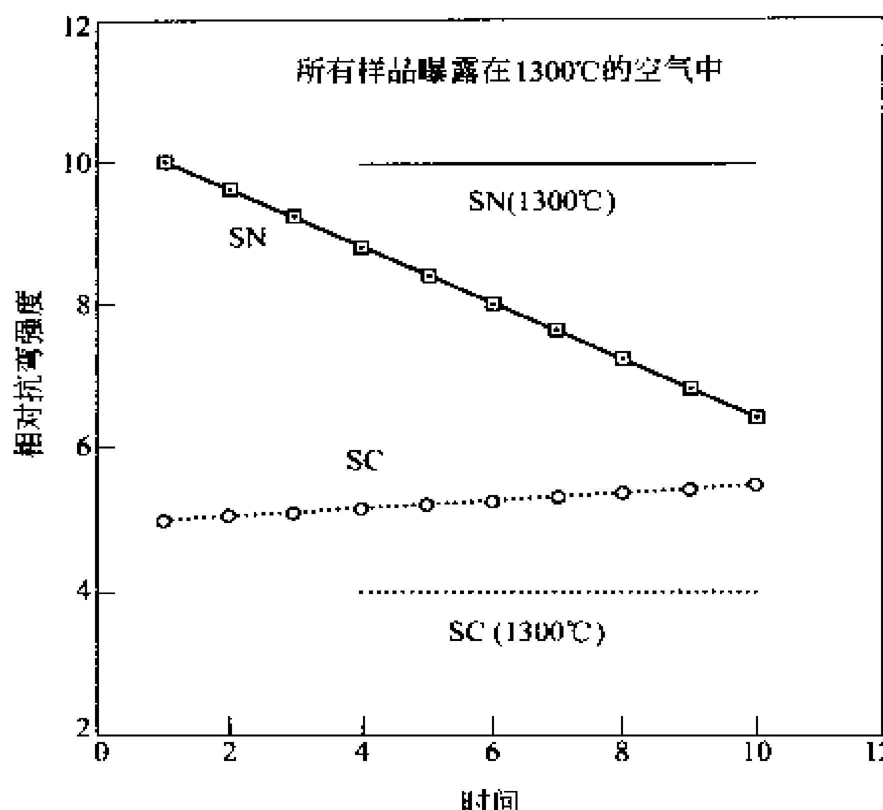


图 7-3 Si_3N_4 和 SiC 的断裂强度与暴露时间关系图
(根据 McCullum 等人的研究,参考文献[25])

得 n 值。以如此方式获得的几种不同材料的应力腐蚀敏感性常数值,在 20~1400℃ 的温度范围内,分别对应着无穷大和 8。

与 SiC 试样相比,Si_3N_4 中的烧结助剂量更大,所以氮化物试样比碳化物对于因温度升高和负载速率降低所造成的强度损失更敏感。Si_3N_4 中的烧结助剂量和化学性的变化引起机械行为的变化。拉伸试验结果同样遵从弯曲试验结果的总趋势,但抗拉强度值普遍比抗弯强度低。

Easler 等人[26]评估了纯氧化和静态负荷氧化条件下的烧结和热压 Si_3N_4。他们发现,在 1370℃ 的空气中暴露 0.5~50h 后,断裂数据显示裂纹尺寸范围缩小;但在静态负荷下暴露 1h,尺寸范围增大。对于烧结材料,在 23MPa 或 45MPa 静态负荷的氧化条件下,强度增加,然而更大的负荷扩大了裂纹尺寸范围。相

反，氧化期间热压材料对 45MPa 和 160MPa 的静态负荷表现出更低的强度。在纯氧化条件下，两种材料的强度在较短氧化时间内(0.5h)都增加，然后在更长氧化时间下减少。强度增加起因于裂纹尖端的钝化。静态负荷条件下强度降低的原因是亚临界裂纹的生长。Easler 等人总结认为，至少对于氮化硅，控制强度的机理在本质上是动态的，并且与具体材料有关。

Govila 等人报道，1000℃烧结反应黏结的含钇 Si_3N_4 在空气中急剧氧化，因而使强度降低，引起早期失效。断裂源被发现是针状的 β-Si_3N_4。据报道，发生在 1000℃的附加增重是因为基体吸附氧和氮及二次相(据报道，其中之一是 $YSiO_2N$)。$YSiO_2N$ 被氧化成 $Y_2Si_2O_7$ 时发生 12%摩尔体积变化。这个额外增重导致室温强度损失 15%。应力断裂试验显示，在 1000℃的应力加速氧化条件下，当外加负荷为 138MPa 时，失效时间范围为 19～93h；而在 276MPa 的负荷下，失效时间范围是 14～31h。在大于 1200℃的温度下的强度损失源于玻璃晶界相的软化，这使晶界滑移而引起蠕变。在 344MPa 的外加应力下氧化长达 260h 后，试样尽管略微变形，但并没有失效。

在确定氧化对 Si_3N_4 抗弯强度的影响的研究中，Kim 和 Moorhead[28]分析了在 1400℃的 H_2/H_2O 或 Ar/O_2 中暴露 10h 后的 HIP-SN(含 6%Y_2O_3 和 1.5%Al_2O_3)的室温四点抗弯强度。在两种气氛中，强度都取决于存在的氧化剂含量。然而强度的实际变化却不同，取决于所形成的表面层的变化和它们的特性。在 H_2/H_2O 气氛中，低 p_{H_2O}下形成一层玻璃似的附着性较差的含 $Y_2Si_2O_7$ 晶体的非保护性表面层。因为该层相对较均匀，没有新的限制强度的裂纹形成(尽管在表面/基体界面发现一些大气泡)，所以在 2×10^{-5}MPa 的 p_{H_2O}下，最大强度的减小被限制在大约 20%。随着 p_{H_2O}增加，强度显著增加。作者把这归因于硅酸盐界面相引起已存在裂缝的钝化。这一硅酸盐相是连续致密的 $Y_2Si_2O_7$ 层，并含有孤立的小气泡。这些气泡被认为是在

Si_3N_4 氧化期间因氮的产生所造成的。在 Ar/O_2 气氛中，没有发现类似的强度减少和随后的强度增加。而当 p_{O_2} 低时，强度随 p_{O_2} 的增加而增加。最大强度出现在导致最大失重的 p_{O_2}（10MPa）下。甚至在低 p_{O_2} 下，表面反应产物 $Y_2Si_2O_7$ 在晶粒连接处的孤立气泡里形成，它们大概是由 Y_2O_3 固体与 SiO_2 气体反应所生成的。Kim 和 Moorhead 认为，观察到的强度增加是因为随 p_{O_2} 增加有更多的 $Y_2Si_2O_7$ 形成。在产生最大观测强度的大约 10MPa 的 p_{O_2} 下，$Y_2Si_2O_7$ 层成为交互连接，虽然不连续但钝化了降低强度的裂纹。在更高 p_{O_2} 下，观察到质量增加和含有 $Y_2Si_2O_7$ 和方石英的连续表面层形成，但强度增加并不显著。在这一区域的裂纹钝化和新裂纹形成（裂纹和气泡）之间的竞争被认为是造成强度略有下降的原因。由 Kim 和 Moorhead 进行的特别研究较好地指出了表面层特征对力学性能的影响。在分别对含 13.9% Y_2O_3 + 4.5% Al_2O_3 的氮化硅和含有 15% Y_2O_3 + 5% Al_2O_3 的氮化硅的研究中，Wang 等人[29]发现了类似的强度增加。在进行 1300℃ 的强度试验前，两个材料在 1200℃ 的空气中暴露 1000h。虽然预先被氧化试样的 1300℃ 强度略微低于未被氧化试样的室温强度，但据报道，相对于没有被氧化试样的 1300℃ 强度，预先氧化试样的强度增加高达 87%。Wang 等人把强度的增加归因于氧化期间表面裂纹的愈合和裂纹的钝化，以及增加玻璃边界相黏度的晶界纯化。然而 900℃ 氧化没有产生这些有益的影响。

Lange 和 Davis[30]曾认为，氧化能导致表面压应力，如果压应力处于最佳状态，或许会增加表面强度。如果压应力变得过大，那么造成强度下降的剥落就会发生。为了证明这一概念，他们将含有 15% 和 20% CeO 的 Si_3N_4 在 400～900℃ 温度范围内的空气中氧化。400℃、500℃ 和 600℃ 下的短时暴露使表面临界应力强度因子（K_a）增加。K_a 的增加是由于 Ce-磷灰石二次相的氧化和随后表面压应力层的发展。在两个更高温度下暴露更长时

间(约 8h),表面剥落引起 K_a 减小。在更高温度下(即 1000℃),引起剥落的压应力被来自材料内部的氧化产物的挤压所释放。因此在 1000℃ 下氧化时间延长并不能使材料强度降低。

7.3.1.2 氮氧化物

在β′和 O′SiAlON 溶液的研究中,O′Brien 等人[31]发现,氧(或氮)含量显著影响这些材料的性能。随着氮含量增加,晶界玻璃相黏度增加,因此使裂纹愈合变慢(参见第 2 章中关于玻璃的第 2.2.2.1 节,第 6 章中第 6.2 节中有关氮对耐久性影响的讨论)。黏度越高,玻璃相越容易包裹住反应产生的气体,因而造成更多的裂纹。总之,SiAlON 溶液在 1273K 氧化 24h 后,其保留的平均抗弯强度比数种氮化硅的都大,而氮化硅强度通常与耐氧化性成比例。O′Brien 等人总结,氧化后的保留强度取决于所形成的表面氧化物层的特性。在更高温度下,裂纹愈合的可能性取决于形成玻璃相的量和成分。

Claussen 等人[32]报道,具有化学计量式 $ZrO_{2-2x}N_{4x/3}$ 的氮氧化锆作为二次相在热压 ZrO_2-Si_3N_4 中形成。当温度高于 500℃,该相易于被氧化成单斜的 Zr_2O。Lange[33]利用氧化所引起的体积变化(大约 4%~5%)分析了成分中含有 5%~30% 氧化锆(体积分数)的氮化硅表面所形成的压应力层。为了正确得出表面压应力层形成的应力分布,氧化二次相必须均匀地分布在整个基体上。含有 20% Zr_2O(体积分数)的材料在 700℃ 氧化 5h 后,其强度从 683MPa 增加到 862MPa。Lange 把这一强度增加归因于氧化诱发的氮氧化锆转变为单斜的氧化锆。

7.3.2 湿度造成的性能降低

不同疲劳试验预测的使用寿命会有差异。Kawakubo 和 Komeya[34]已报道,在循环条件下,尤其是对烧结氮化硅的拉伸-压缩类型的室温循环,慢裂纹生长加速。他们又报道,以裂纹速度相对于 K_I 作图,在大约 70%~90% 的应力强度因子处有一平

稳段。数据呈现3个区域，这些区域很类似于玻璃材料所显示的区域(如图7-1所示)。因为被研究的材料有玻璃晶界相，所以假设(氮化硅的)疲劳机理与玻璃材料的相同[13](即因空气湿度引起的应力腐蚀断裂)。Fett等人[35]报道，在1200℃下，(氮化硅材料)对循环负荷的寿命比对静态负荷的长。Tajima等人[36]报道，即使在高达900℃的温度下，气压烧结氮化硅都能抵抗慢裂纹生长。但在1000℃时，由于玻璃晶界相的软化，该氮化硅又敏感于慢裂纹的生长。据报道，负荷循环的频率越高，疲劳抗力也越高，这是因为玻璃晶界相的黏弹性性质。

在SiC晶须增强的氧化铝复合材料的研究中，Kim和Moorhead[37]发现，暴露于1300℃和1400℃的H_2/H_2O气氛后，室温抗弯强度受到p_{H_2O}的显著影响。SiC的活性氧化发生在$p_{H_2O}<2\times10^{-5}$MPa时，此时也观察到强度减少。Kim和Moorhead还报道，超过10h的长时间暴露并没有导致额外的强度损失。在更高的水蒸气气压下，因为铝硅酸盐玻璃和莫来石在试样表面形成，强度减少量更小。在$p_{H_2O}>5\times10^{-4}$MPa和1400℃的条件下暴露10h后，观察到强度增加，这是因为试样表面玻璃相的形成导致裂纹愈合。

7.3.3 其他气氛造成的性能降低

7.3.3.1 碳化物和氮化物

Clark[38]报道，在1200℃的氮或潮湿空气里时效2h，Nicalon碳化硅纤维的抗拉强度损失大约一半。对于暴露在热氩气里的纤维，观察到更为渐进的强度降低。虽然在不同失效环境中，强度损失的时间相关性是类似的，但引起强度损失的机理有很大差异。Clark认为，在氮气中的强度损失归因于现存裂纹的扩展，在氩气中的强度损失归因于晶粒长大和孔隙度，在潮湿空气中的强度损失归因于纤维在氧化硅表面融合、表面氧化硅层的附着性差、氧化硅晶体表面层开裂、氧化硅/纤维界面的气泡。

Clark 又指出，热稳定性不应该仅仅取决于质量变化数据，因为 CO 生成所造成的失重会抵消纤维氧化成氧化硅而产生的增重。

Butt 等人[39]把经过硅化处理、含硼和含铝的 3 种 SiC 材料试样暴露在以 N_2、H_2 和 CO 为主的 1300℃ 混合气体环境里（典型冶金热处理气氛）长达 100h。他们报道，当暴露在含 40% 氮的混合气体中不超过 100h 时，三种材料都表现出显著的强度损失。延长暴露时间没有产生额外的强度损失。在含 98.2% 氮的混合气体中暴露 1000h 后，与其他两种材料不同，含铝的 SiC 强度略微增加。强度损失主要源于与过渡金属杂质的存在有关的坑蚀。

Li 和 Langley[40]已证实，当在不同热气体气氛中时效处理时，由 Si—C—N—O 构成的陶瓷纤维经历不同程度的强度降低。在这些热气体里时效的纤维所经历的强度损失率与分解形成的气体的扩散率有关。分解气体（N_2、CO 和 SiO）的扩散经过纤维空隙和任何存在的表面界面层。这些分解气体的扩散能被纤维在热气体气氛中的时效所控制。因此，与在氮气中的时效相比，纤维在氩中的时效造成更大的强度损失。对照表 7-2 的数据，可以看出这一影响。

表 7-2　在不同气氛中时效对 Si—C—N—O 纤维强度的影响[40]

未被时效的纤维	在 1400℃ 时效 0.5h	
	N_2	Ar
1517MPa	717MPa	276MPa

7.3.3.2　含氧化锆材料

Brinkman 等人[41]研究了柴油机环境对两种商用氧化锆强度的影响，这两个材料均经过镁的部分稳定化处理。在 500～

900℃之间的燃烧环境中，含有来自燃料的 Fe、Zn、Ca、Mg 和 P 污染物以及水蒸气。对于被认为耐热震的材料，暴露 100h 后，其平均抗弯强度减少 30%；而对于被认为强度最高的材料，仅减少 9%。在强度试验前，清除耐热震材料的表面反应产物使强度减少 22%。当在 700℃和 750℃的空气中暴露 100h，两种材料都表现出 6%到 8%的强度下降，因而显示实际柴油机环境的影响更为显著。他们发现，强度随单斜氧化锆量的增加而降低。因此，强度降低的主要机理是单斜氧化锆含量的局部增加。

7.3.4 熔盐造成的性能降低

7.3.4.1 碳化物和氮化物

Butt 和 Mecholsky[42]研究了 α-SiC 和硅化-SiC 管的强度损失。这些管材试样暴露在注射硅酸钠/水溶液的燃烧火焰中。在 900～1050℃的温度范围内和大约 4kPa 的氧分压下，腐蚀暴露时间长达 373h。α-SiC 的强度损失超过 50%，而硅化-SiC 的强度损失为 25%～45%。强度试验在大多数反应产物已被清除掉的 C-环试样上进行。据报道，尽管数据发散性增加，但那些在强度试验之前反应产物未被清除的试样没有表现出明显的强度损失。表面坑或腐蚀坑被认为是两类 SiC 材料的断裂源。另外，α-SiC 表现出晶界腐蚀，而硅化-SiC 表现出硅基体的氧化和大 SiC 晶粒的腐蚀。

尽管 Tressler 等人[44]在早期研究中报道，热压材料的失重比烧结材料的少，但 Bourne 和 Tressler[43]在熔融盐对氮化硅力学性能的影响的研究中报道，热压氮化硅比反应烧结的氮化硅表现出更严重的抗弯强度退化。图 7-4 显示了他们的强度数据。NaCl 和 Na_2SO_4 共晶混合物对热压材料的腐蚀比单一的熔融 NaCl 的腐蚀严重得多，而这两种介质对反应烧结材料的腐蚀效果一样。这两种材料之间的差别起因于杂质沿热压材料晶界的扩散和杂质进入反应烧结材料孔洞的渗透。据观察，热压材料

晶界所受到的影响比不含氧化晶界相的反应烧结材料晶界的更为严重。断裂强度降低起因于临界裂纹尺寸的增加和临界应力强度因子的减少。在 1200℃ 时，断裂强度的略微增加是因为临界应力强度因子的略微增加。氧化性比熔融 NaCl 强的 NaCl/Na_2SO_4 共晶混合物使临界裂纹尺寸变得更大。

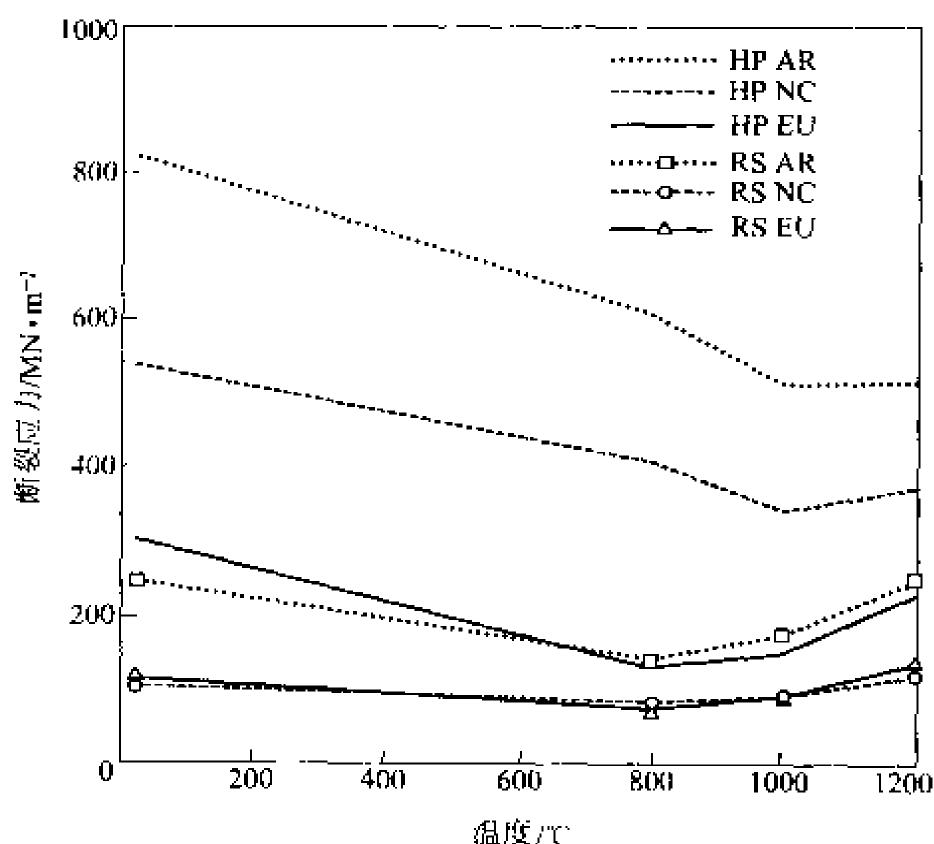


图 7-4 Si_3N_4 的断裂强度与熔融盐成分

（依据 Bourne 和 Tressler 的研究，参考文献[43]）

HP—热压；RS—反应烧结；AR—收到试样的状态；

NC—NaCl；EU—NaCl + Na_2SO_4 的共晶混合物

在涡轮发动机的陶瓷应用中，静态疲劳寿命非常重要。与在腐蚀环境中其他类型的机械试验相比，很少有研究工作报道长期暴露对静态疲劳寿命的影响。Swab 和 Leatherman[45]报道，在 300～500MPa 之间的应力下，暴露于 1000℃ 的 Na_2SO_4 中的

含镁 Si_3N_4 的失效时间明显缩短。在大于 500MPa 和低于 300MPa 的应力下，几乎没有注意到失效时间的变化。因为在试验期间熔融盐没有得到补充，所以在 300～500MPa 的应力下，腐蚀坑不能扩大到足以缩短失效时间的尺寸。暴露于硫酸钠后，尽管含钇氮化硅的室温强度降低大约 35%，但是它仍保留比含镁材料高的强度（含 Y 材料 549MPa，而含 Mg 材料 300MPa）[46]。Fox 和 Smialek[47]在汽轮机模拟装置里测试了烧结氮化硅。在整个 1000℃、40h 的试验过程中，该装置始终保持着腐蚀环境。室温 MOR 断裂源位于 22 个试样中的 17 个试样的腐蚀坑。蚀坑的形成起因于氮化硅氧化期间的气体产物和随后氧化硅与硫酸钠反应形成低黏度的硅酸钠液体。腐蚀暴露之后，断裂应力在 300MPa 的数量级。

Smialek 和 Jacobson[48]在含硼和碳注模烧结的 α-SiC 表面喷上 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 薄膜，然后把它们在 1000℃ 的数种气体混合物中暴露 48h。所用的气体混合物是含 0.1% SO_2 的氧和含 0.1% CO_2 的氧，它们分别应用于喷有硫酸盐和碳酸盐薄膜的试样。硫酸盐覆盖的试样也被暴露于空气中。硫酸盐/SO_2 暴露的试样强度降低最严重（强度损失 49%），其次是硫酸盐/空气暴露的试样（强度损失 38%），强度损失最少的是碳酸盐/CO_2 暴露试样。当应用 Student's t-test 来分析，最后这一腐蚀暴露所引起的强度损失没有统计意义。强度降低的主要机理是腐蚀坑的形成，这些腐蚀坑的大小和频率随腐蚀条件而变化。腐蚀坑的尺寸与强度退化极其相关（即蚀坑越大，引起的强度损失越大）。Jacobson 和 Smialek[49]认为，产生蚀坑的原因是气体发散和气泡形成所造成氧化硅膜破坏。

7.3.4.2 含氧化锆的材料

虽然 Swab 和 Leatherman[45]的数据的发散性很大，但他们认为，在低于 200MPa 的应力水平下，在 1000℃ 的 Na_2SO_4 暴露 500h 的 Ce-TZP 仍然可用。在大于 250MPa 的应力水平下，被加

载的试样失效。Swab 和 Leatherman 也报道，在 Na_2SO_4 存在的 1000℃环境中暴露 500h 后，Y-TZP 的室温强度减少 30%。Y-TZP 的强度降低也许是因为表面的钇被侵蚀掉，这导致正方晶体相转变为单斜晶体相。

7.3.5 熔融金属造成的性能降低

Gree 和 Amateau[50] 分析了烧结 α-SiC 暴露于熔融锂后的强度降低。当在低于 600℃的温度下处理时，所有试样都表现出穿晶断裂。当温度高于 600℃，穿晶和沿晶断裂同时发生。穿晶断裂强度通常大于 200MPa，而沿晶界断裂强度小于 200MPa。低强度的沿晶失效是由于锂透过试样的均匀表面层沿晶界渗透。晶界退化由 Li_2SiO_3 的形成所引起。该产物起源于氧化锂和氧化硅的反应。与暴露的温度有关，硅酸锂的形成伴随着高达 25%的体积膨胀，这一膨胀所产生的局部应力促进了沿晶裂纹的扩展。

7.3.6 水溶液造成的性能降低

7.3.6.1 生物活性材料

生物活性陶瓷包括那些急剧与人体组织反应，在整个界面形成直接的化学黏结的材料。较差的界面黏结和对应力腐蚀断裂的敏感性已经限制了一些材料的应用。氧化铝是一种广为研究的材料。据显示，在活体内（in vivo）12 周后，多孔氧化铝失去 35%强度[51]。Seidelmann 等人已证实，恒定应力作用下的氧化铝，置于去离子水或血液里后，失去大约 15%强度。他们还总结出，人工髋骨的使用寿命取决于氧化铝的密度。Ritter 等人[53]研究了涂覆延迟疲劳过程的生物活性玻璃对氧化铝的影响。

生物活性玻璃虽然能与骨及软组织相较好地黏结，但是一般都缺乏良好的力学性能。生物活性玻璃尤其敏感于应力腐蚀

断裂。Barry 和 Nicholson[54]报道，当应力大于 15MPa 时，碱石灰磷硅酸盐生物活性玻璃并不适合用做修复材料。这把该材料限制在牙齿的修复应用上。在 pH = 7.4 的环境中，这种玻璃的拉伸应力维持在 17MPa 的时间只有 10 年。Troczynski 和 Nicholson[55]研究了具有相同成分的颗粒和纤维增强的生物活性玻璃的疲劳行为。增强材料不是小于 0.043mm(－325 目)的银粉，就是碳化硅晶须。这些材料与粉末状的玻璃混合，然后在 700℃和 30MPa 下热压 30min。含有银粉的复合材料对应力腐蚀的敏感性减少，而含有碳化硅晶须的复合材料对应力腐蚀的敏感性类似于纯玻璃。两种复合材料的 10 年寿命的比较表明，在 22MPa 的静态应力下，含颗粒的材料保存下来，而在 34MPa 的静态应力下，含晶须的材料也保存下来。与纯生物活性玻璃的表面加工缺陷不同，金属断面的显微镜观察结果显示了复合材料因团聚而引发的失效。

7.3.6.2 氮化物

在对数种热等静压氮化硅的研究中，Sato 等人[56]发现，晶界的烧结助剂(Y_2O_3 和 Al_2O_3)在盐酸中的溶解降低了 3 点抗弯强度。他们的试验变量包括酸浓度、温度、溶解持续时间、晶界相的晶体性。总体上，弯曲强度随 Y^{3+} 和 Al^{3+} 阳离子的溶解增加而减少。在 70℃的 1mol/L HCl 溶液里暴露 240h 后，强度至少降低 50%。正如所预期的，晶体性程度最高的晶界相强度最高(即从玻璃去除阳离子比从晶体去除阳离子容易)。尽管不含烧结助剂的控制成分材料的强度明显低于那些含有烧结助剂的材料(起始 240MPa 与 600MPa)，但经盐酸处理后，它表现出很少(如果有的话)的强度降低。

7.3.6.3 玻璃体材料

Griffith 裂纹概念假设，无论预先存在与否，(微观)裂纹的性质完全与裂缝一样。然而，在对氧化硅光纤的调查中，Dabbs 和 Lawn[57]所示的数据对这一概念提出了疑问。真正的问题在于

以宏观裂缝速度数据来预测极小的裂纹疲劳参数时，由于裂纹起源后的长进化期，寿命特性会发生突然的变化。为了以较好定义的裂纹进行实验，很多研究人员现在应用显微压痕技术。据 Lawn 和 Evans[58]报道，起源于压痕处的放射状裂缝的形成取决于施加的负荷。存在一个临界负荷，低于该值，则没有放射状裂缝产生。然而，如果表面暴露于水，最初的压痕被长时间地浸入后，放射状裂缝也许会在亚临界压痕的角落处自发形成[59]。Dabbs 和 Lawn 报道的氧化硅光纤的数据显示，在低于形成放射状裂缝临界值的低负荷条件下，强度突然增加。他们把这一行为归因于从裂缝扩展控制的失效向裂缝起始所控制的失效转变。虽然亚临界压痕没有产生发展较好的放射状裂缝，但断裂仍然优先起源于这些地方，因此必须首先避免出现裂缝。处于起始阶段的裂缝靠近试样的自由表面，对环境的交互作用很敏感。与失效由裂缝扩展所控制的高负载区相比，低负载区表现出 3 个普遍的特征：强度提高、疲劳敏感性增加和数据的发散性增加。

然而，Matthewson 和 Kurkjian[60]认为，高强度氧化硅纤维的溶解及随后表面蚀坑的形成，是低负荷条件下加速疲劳的原因，而不是如 Dabbs 和 Lawn 所认为的那样，是因为自发性裂缝的突然产生。对于较弱的纤维，的确会突然产生裂缝。Krause[61]的数据支持他们的加速疲劳的溶解理论。Krause 报道，在零应力下暴露于水后，强度减少 2～3 倍。Matthewson 和 Kurkjian 指出，由于失效时间基本上在整个 pH 值范围内与 pH 值成线性关系，因此尚不清楚疲劳与溶解之间的联系。Matthewson 等人[62]认为，通过将胶状氧化硅加入聚合物涂层中，可以明显提高静态疲劳抗力和获得零应力时效行为。这基本上延迟了疲劳拐点（下面将讨论）的出现，因而延长了失效时间。

外加应力与失效时间的关系图（图 7-5）中斜率发生突然变化的点被称为疲劳拐点。如果把短时数据外推至更长时间，则

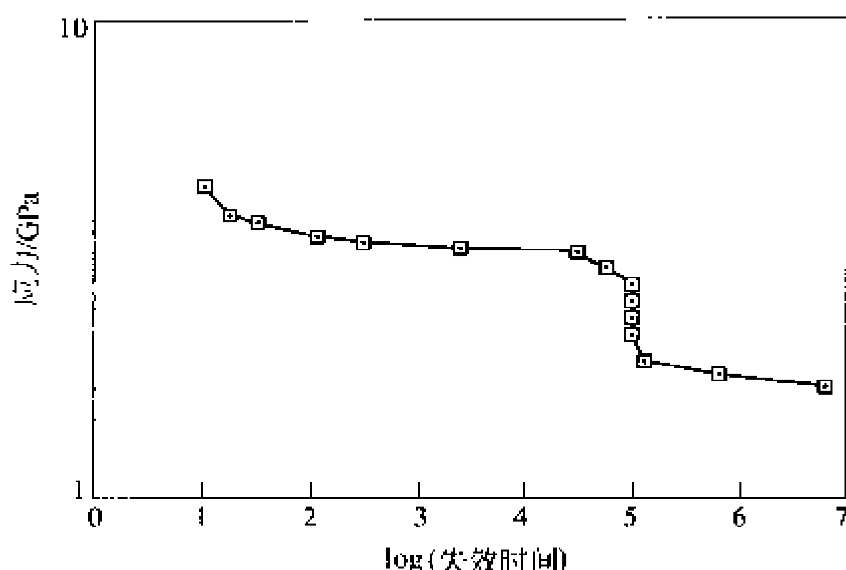


图 7-5 外加应力与失效时间关系(所谓的疲劳拐点)

预言的疲劳寿命非常短。已在液体环境中得到较好证实的疲劳拐点,最近又在蒸汽环境中得到证实[63]。Matthewson 和 Kurkjian[62]显示,在零应力下暴露于水的氧化硅纤维的强度减少发生在类似于疲劳拐点出现的时间,因而把这两个现象归因于溶解蚀坑的形成。所有这些数据都充分表明,低应力水平下的加速疲劳不是起因于已存在缺陷的裂缝扩展,而是起因于溶解蚀坑新表面的裂纹出现。因此,预测寿命最好不要基于外推数据,而是要研究感兴趣范围内的强度行为。

Ito 和 Tomozawa[11]调查了在室温和 88℃ 的水和$Si(OH)_4$水溶液中的腐蚀暴露对高氧化硅玻璃棒强度的影响。在恒应变速率和室温下,测定了玻璃棒在这两种水溶液和液氮中的机械强度。在最初 250h 暴露期间,在 88℃ 的$Si(OH)_4$中暴露后的试样的室温强度比在水中暴露后的增加得更快。在$Si(OH)_4$暴露 240h 后,强度达到稳定;暴露于水中的玻璃棒强度在整个暴露期间逐渐增加,直至 360h 后达到暴露于 $Si(OH)_4$ 的玻璃棒的强度水平。所获得的最大强度值比未暴露试样的高出大约 30%。暴露于室温溶液的试样强度基本上保持不变。在 88℃ 水中的试样

失重比在 $Si(OH)_4$ 中的高出大约十分之一。由于只有当记录到可观察失重时，才能观察到强度增加，所以 Ito 和 Tomozawa 把强度的增加归因于涉及到裂缝尖端半径增加的玻璃溶解机理(即裂缝钝化)。如果溶解是所涉及到的惟一现象，暴露于水的试样强度应该比暴露于 $Si(OH)_4$ 的试样高，因为暴露于水的试样的溶解更多。由于溶解度是表面曲率的函数，并且如果溶解度和溶解速率成比例，溶解速率会随裂缝尖端半径的减少而下降。这将引起裂缝尖端附近的溶解速率的变化，导致已溶解玻璃的扩散及溶解和沉积的联合效应。因此，Ito 和 Tomozawa 把强度增加的机理归因于由溶解和沉积所引起的裂缝尖端钝化。

对于已在接近于转变温度的空气或真空中退火 1h 的碱石灰玻璃、硼硅酸盐玻璃和高硅玻璃，Hirao 和 Tomozawa[65]提出了一个由不同机理所造成的裂缝尖端钝化。因在空气中退火，用红外光谱技术鉴定了水蒸气在玻璃中的扩散。对比在真空中退火的玻璃，在空气中退火的玻璃的强度增加更快，这是因为更快速率的黏滞液流在较不黏滞的含水玻璃中引起更快的裂缝钝化。正如 Marshall 和 Lawn[66]所认为的，这表明退火所释放的残余应力并不是强度增加的原因。因此 Hirao 和 Tomozawa 认为，仅由裂缝扩展而引起玻璃疲劳的理论并不充分，还必须包括裂缝锐化的阶段。

Freiman 和 Baker[67]证实，环境增强的裂缝生长取决于氧化锆和氟化钡玻璃的成分。在数种不同溶液里放置 15min 后，他们观察到裂缝生长推迟，并且发现裂缝的生长以如下顺序增加：干油、庚烷、乙腈和水。裂缝在乙腈中比在庚烷中生长得快这一事实表明，并非液体中溶解水的存在会促进裂缝生长，而是乙腈分子促进裂缝生长。

Bentur 等人[68]分析了在 20℃ 和 50℃ 水中暴露长达两年后的抗碱高氧化锆玻璃纤维增强的水泥复合材料的弯曲行为。强度降低的主要机理不是玻璃纤维表面的侵蚀(由其光滑表面所

表明),而是玻璃丝之间的水合产物的生长。每一股玻璃纤维由大约200根玻璃丝组成。裂缝应力和非增强基体的 *MOR*(断裂模数)随暴露时间的变化很小。复合材料的断裂模数总体上明显退化,接近基体的断裂模数。6个月后,在被调查的数种类型的纤维中存在着明显不同。有的表现出脆化,有的失去其原有韧性的50%,有的降低得很少。Bentur 等人把这些差异归因于在玻璃丝之间的水合产物(主要是 $CaO \cdot H_2O$)生长程度的不同。在第一年暴露期间,玻璃纤维的化学腐蚀对力学性能的降低似乎不起作用。即使两年以后,化学腐蚀的作用也是最小的。水合产物的生长程度和它的密度与脆化程度直接相关。脆化是由于 $CaO \cdot H_2O$ 的生长,使拔出黏结强度增加。在没有水合产物形成的复合材料中,发生如纤维拔出所显示的延性断裂。

很明显,应力腐蚀断裂是一个颇为复杂的现象,对它的分析也并不像它最初所表现的那样简单。至今尚不清楚裂缝尖端究竟如何钝化而使强度增加?强度的降低通常是由裂缝尖端的材料分子的键结破裂所引起的,而这一破裂又是由水分子的存在所引起的。然而,其他分子(即乙腈)也能以类似的方式起作用。寿命预测是基于适当选择的裂缝速度方程,最好选用能代表几种负荷条件下所得数据的方程。另外,对于所有环境而言,选用的方程极有可能并不是惟一的。

参考文献

1 K. Jakus, J.E. Ritter, Jr., and J.M. Sullivan, "Dependency of Fatigue Predictions on the Form of the Crack Velocity Equation", J. Am. Cer. Soc., 64 (6) 372-4 (1981).

2 M.J. Matthewson, "Models for Fiber Reliability", Proc. Int. Symp. Fiber Optic Networks & Video Communications, Berlin, Germany, Apr. 1993.

3 S.M Johnson, B. J. Dalgleish, and A.G.Evans, "High Temperature Failure of Polycrystalline Alumina: III. Failure Times", J. Am. Cer. Soc., 67 (11) 759-63 (1984).

4 A.G. Evans and W. Blumenthal, "High Temperature Failure Mechanisms in Ceramic Polycrystals", in Deformation of Ceramics II, R.E. Tressler and R.C. Bradt (eds), Plenum Publishing Co., New York, 1984, pp. 487-505.

5 H.C. Cao, B.J. Dalgleish, C-H. Hsueh, and A.G. Evans, "High-Temperature Stress Corrosion Cracking in Ceramics", J. Am. Cer. Soc., 70 (4) 257-64 (1987).

6 F.F. Lange, "High-Temperature Strength Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4: Evidence for Subcritical Crack Growth", J. Am. Cer. Soc., 57 (2) 84-7 (1974).

7 F.F. Lange, "Evidence for Cavitiation Crack Growth in Si_3N_4", J. Am. Cer. Soc., 62 (3-4) 222-3 (1979).

8 T-J Chuang, "A Diffusive Crack-Growth Model for Creep Fracture", J. Am. Cer. Soc., 65 (2) 93-103 (1982).

9 W.B. Hillig and R.J. Charles, "Surfaces, Stress-Dependent Surface Reactions, and Strength", Chapter 17 in High Strength Materials, V.F. Zackey (ed), Wiley & Sons, New York, 1965, pp. 682-705.

10 Y. Bando, S. Ito, and M. Tomozawa, "Direct Observation of Crack Tip Geometry of SiO_2 Glass by High-Resolution Electron Microscopy", J. Am. Cer. Soc., 67 (3) C36-7 (1984).

11 S. Ito and M. Tomozawa, "Crack Blunting of High-Silica Glasss", J. Am. Cer. Soc., 65 (8) 368-71 (1982).

12 R.J. Charles, J. Appl. Phys., 29 1549, 1554 (1958).

13 S.M. Wiederhorn, "Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass", J. Am. Cer. Soc., 50 (8) 407-14 (1967).

14 S.M. Wiederhorn and L.H. Bolz, "Stress Corrosion and Static Fatigue of Glass", J. Am. Cer. Soc., 53 (10) 543-8 (1970).

15 S.M. Wiederhorn and H, Johnson, "Effect of Electrolyte pH on Crack Propagation in Glass", J Am Cer. Soc., 56 (4) 192-7 (1973).

16 S.M. Wiederhorn, "A Chemical Interpretation of Static Fatigue", J. Am. Cer. Soc., 55 (2) 81-5 (1972).

17 C.J. Simmons and S.W. Freiman, "Effect of Corrosion Processes on Subcritical Crack Growth in Glass", J. Am. Cer. Soc., 64 (11) 683-6 (1981).

18 S.M. Wiederhorn, S.W Freiman, E.R. Fuller, Jr., and C.J. Simmons, "Effect of Water and Other Dielectrics on Crack Growth", J. Mater. Sci., 17 (12) 3460-78 (1982).

19 S.W. Freiman, "Effect of Alcohols on Crack Propagation in Glass", J. Am. Cer. Soc., 57 (8) 350-3 (1974).

20 T.A. Michalske and B.C. Bunker, "Steric Effects in Stress Corrosion Fracture of Glass", J. Am. Cer. Soc., 70 (10) 780-4 (1987).

21 T.A. Michalske and S.W. Freiman, "A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica", J. Am. Cer. Soc., 66 (4) 284-8 (1983).

22 S.W. Freiman, G.S. White, and E.R. Fuller, Jr., "Environmentally Enhanced Crack Growth in Soda-Lime Glass", J. Am. Cer. Soc., 68 (3) 108-12 (1985).

23 T.A. Michalske, B.C. Bunker, and S.W. Freiman, "Stress Corrosion of Ionic and Mixed Ionic/Covalent Solids", J. Am. Cer. Soc., 69 (10) 721-4 (1986).

24 G.S. White, S.W. Freiman, S.M. Wiederhorn, and T.D.Coyle, "Effects of Counterions on Crack Growth in Vitreous Silica", J. Am. Cer. Soc., 70 (12) 891-5 (1987).

25 D.E. McCullum, N.L. Hecht, L. Chuck, and S.M. Goodrich, "Summary of Results of the Effects of Environments on Mechanical Behavior of High-Performance Ceramics", Cer. Eng. Sci. Proc., 12 (9,10) 1886-1913 (1991).

26 T.E. Easler, R.C. Bradt, and R.E. Tressler, "Effects of Oxidation and Oxidation Under Load on Strength Distributions of Si_3N_4", J. Am. Cer. Soc., 65 (6) 317-20 (1982).

27 R.K. Govila, J.A. Mangels, and J.R. Baer, "Fracture of Yttria-Doped, Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride", J. Am. Cer. Soc., 68 (7) 413-8 (1985).

28 H-E. Kim and A.J. Moorhead, "High-Temperature Gaseous Corrosion of Si_3N_4 in H_2-H_2O and Ar-O_2 Environments", J. Am. Cer. Soc., 73 (10) 3007-14 (1990).

29 L. Wang, C. He, and J.G. Wu, "Oxidation of Sintered Silicon Nitride Materials", in Proceedings of the 3rd International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, V.J. Tennery (ed), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1989, pp. 604-11.

30 F.F. Lange and B.I. Davis, "Development of Surfaace Stresses During the Oxidation of Several Si_3N_4/CeO_2 Materials", J. Am. Cer. Soc., 62 (11-12) 629-30 (1979).

31 M H. O'Brien, C.M. Huang, and D.N. Coon, "Oxidation and Retained Strength of *In-Situ* O'-β' SiAlON Composites", Cer. Eng. Sci. Proc., 14 (7-8) Part 1, 350-7 (1993).

32 N. Clausen, R. Wagner, L.J. Gauckler, and G. Petzow, "Nitride-Stabilized Cubic ZrO_2", presented at the 79th Annual Mtg. Am. Cer. Soc., Chicago, Apr 23, 1977, paper no. 136-B-77, abstract in Am. Cer. Soc. Bull., 56 (3) 301 (1977).

33 F.F. Lange, "Compressive Surface Stresses Developed in Ceramics by an Oxidation-Induced Phase Change", J. Am. Cer. Soc., 63 (1-2) 38-40 (1980).

34 T. Kawakubo and K. Komeya, "Static and cyclic Fatigue Behavior of a Sintered Silicon Nitride at Room Temperature", J. Am. Cer. Soc., 70 (6) 400-5 (1987).

35 T. Fett, G. Himsolt, and D. Munz, "Cyclic Fatigue of Hot-Pressed Si_3N_4 at High Temperatures", Adv. Cer. Mat., 1 (2) 179-84 (1986).

36 Y. Tajima, K. Urashima, M. Watanabe, and Y. Matsuo, "Static, Cyclic and Dynamic Fatigue Behavior of Silicon Nitride", in Proceedings of the 3rd International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, V.J. Tennery (ed), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1989, pp. 719-28.

37 H-E. Kim and A.J Moorhead, "Corrosion and Strength of SiC-Whisker-Reinforced Alumina Exposed at High Temperatures to H_2-H_2O Atmospheres", J. Am. Cer. Soc., 74 (6) 1354-9 (1991).

38 T.J. Clark, "Fracture Properties of Thermally Aged Ceramic Fiber Produced by Polymer Pyrolysis", pp. 279-93 in Advances in Ceramics Vol 22, Fractography of Glasses and Ceramics, J.R. Varner and V.D. Frechette (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1988.

39 D.P. Butt, R.E. Tressler, and K.E. Spear, "Silicon Carbide Materials in Metallurgical Heat-Treatment Environments", Am. Cer. Soc. Bull., 71 (11) 1683-90 (1992).

40 C-T. Li and N.R. Langley, "Development of a Fractographic Method for the Study of High-Temperature Failure of Ceramic Fibers", in Advances in Ceramics Vol 22, Fractography of Glasses and Ceramics, J.R. Varner and V.D. Frechette (eds), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1988, pp. 177-84

41 C.R. Brinkman, G.M. Begun, O.B. Cavin, B.E. Foster, R.L. Graves, W.K. Kahl, K.C. Liu, and W.A. Simpson, "Influence of Diesel Engine Combustion on the Rupture Strength of Partially Stabilized Zirconia", in Proceedings of the 3rd International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, V.J. Tennery (ed), Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1989, pp. 549-58.

42 D.P. Butt and J.J. Mecholsky, "Effects of Sodium Silicate Exposure at High Temperature on Sintered α-Silicon Carbide and Siliconized Silicon Carbide", J. Am. Cer. Soc., 72 (9) 1628-35 (1989).

43 W.C. Bourne and R.E. Tressler, "Molten Salt Degradation of Si_3N_4 Ceramics", Cer. Bull., 59 (4) 443-6, 452 (1980).

44 R.E. Tressler, M.D. Meiser, and T. Yonushonis, "Molten Salt Corrosion of SiC and Si_3N_4 Ceramics", J. Am. Cer. Soc., 59 (5-6) 278-9 (1976).

45 J.J. Swab and G.L. Leatherman, "Static-Fatigue Life of Ce-TZP and Si_3N_4 in a Corrosive Environment", J. Am. Cer. Soc., 75 (3) 719-21 (1992).

46 G.L. Leatherman, R.N. Katz, G. Bartowski, T. Chadwick, and D. King, "The Effect of Sodium Sulfate on the Room Temperature Strength of a Yttria Containing Silicon Nitride", Cer. Engr. & Sci. Proceedings, 14 (7-8) 341-9 (1993).

47 D.S. Fox and J.L. Smialek, "Burner Rig Hot Corrosion of Silicon Carbide and Silicon Nitride", J. Am. Cer. Soc., 73 (2) 303-11 (1990).

48 J.L. Smialek and N.S. Jacobson, "Mechanism of Strength Degradation for Hot Corrosion of α−SiC", J. Am. Cer. Soc., 69 (10) 741-52 (1986).

49 N.S. Jacobson and J.L. Smialek, "Corrosion Pitting of SiC by Molten Salts", J. Electrochem. Soc., 133 (12) 2615-21 (1986).

50 J.W. Cree and M.F. Amateau, "Degradation of Silicon Carbide by Molten Lithium", J. Am. Cer. Soc., 70 (11) C318-21 (1987).

51 J.T. Frakes, S.D. Brown, and G.H. Kenner, "Delayed Failure and Aging of Porous Alumina in Water and Physiological Media", Am. Cer. Soc. Bull., 53 (2) 183-87 (1974).

52 U. Seidelmann, H. Richter, and U. Sotesz, "Failure of Ceramic Hip Endoprostheses by Slow Crack Growth-Lifetime Prediction", J. Biomed. Mater. Res., 16 705-13 (1982).

53 J.E. Ritter, Jr., D.C. Greenspan, R.A. Palmer, and L.L. Hench, "Use of Fracture Mechanics Theory in Lifetime Predictions for Alumina and Bioglass-Coated Alumina", J. Biomed. Mater. Res., 13, 251-63 (1979).

54 C. Barry and P.S. Nicholson, "Stress Corrosion Cracking of a Bioactive Glass", Ad. Cer. Mat., 3 (2) 127-30 (1988).

55 T.B. Troczynski and P.S. Nicholson, "Stress Corrosion Cracking of Bioactive Glass Composites", J. Am. Cer. Soc., 73 (1) 164-6 (1990).

56 T.Sato, Y. Tokunaga, T. Endo, M. Shimada, K. Komeya, M. Komatsu, and T. Kameda, "Corrosion of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous Hydrogen Chloride Solutions", J. Am. Cer. Soc., 71 (12) 1074-9 (1988).

57 T.P. Dabbs and B.R. Lawn, "Strength and Fatigue Properties of Optical Glass Fibers Containing Microindentation Flaws", J. Am. Cer. Soc., 68 (11) 563-9 (1985).

58 B.R. Lawn and A.G. Evans, "A Model for Crack Initiation in Elastic/Plastic Indentation Fields", J. Mater. Sci., 12 (11) 2195-9 (1977).

59 B.R. Lawn, T.P. Dabbs, and C.J, Fairbanks, "Kinetics of Shear-Activated Indentation Crack Initiation in Soda-Lime Glass", J. Mater. Sci., 18 (9) 2785-97 (1983).

60 M.J. Matthewson and C.R. Kurkjian, "Environmental Effects on the Static Fatigue of Silica Optical Fiber", J. Am. Cer. Soc., 71 (3) 177-83 (1988).

61 J.T. Krause, "Zero Stress Strength Reduction and Transitions in Static Fatigue of Fused Silica Fiber Lightguides", J. Non-Cryst. Solids, 38-39, 497-502 (1980).

62 M.J. Matthewson, V.V. Rondinella, and C.R. Kurkjian, "The Influence of Solubility on the Reliability of Optical Fiber", SPIE, 1791, Optical Materials Reliability and Testing, 52-60 (1992).

63 M.J. Matthewson and H.H. Yuce, "Kinetics of Degradation during Aging and Fatigue of Fused Silica Optical Fiber", Proc. SPIE, vol. 2290, in press (1994).

64 R.K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & sons, New York, 1979, pp. 3-115.

65 K. Hirao and M. Tomozawa, "Kinetics of Crack Tip Blunting of Glasses", J. A. Cer. Soc., 70 (1) 43-8 (1987).

66 D.B. Marshall and B.R. Lawn, "Residual Stresses in Dynamic Fatigue of Abraded Glass", J. Am. Cer. Soc., 64 (1) C6-7 (1981).

67 S.W. Freiman and T.L. Baker, "Effects of Composition and Environment on the Fracture of Fluoride Glasses", J. Am. Cer. Soc., 71 (4) C214-6 (1988).

68 A. Bentur, M. Ben-Bassat, and D. Schneider, "Durability of Glass-Fiber-Reinforced Cements with Different Alkali-Resistant Glass Fibers", J. Am. Cer. Soc., 68 (4) 203-8 (1985).

失败只不过是更加智慧地再次开始的机会。

亨利·福特(HENRY FORD)

8 腐蚀最小化的方法

8.1 概述

控制陶瓷与它们的环境之间的化学反应是现今陶瓷工业面临的重要问题之一。通过对腐蚀现象的研究,我们能够最好地学到如何控制化学反应,以最小的成本获得最大的预期使用寿命。大多数腐蚀最小化的方法一般是减缓整体的反应速度。然而,一旦全面理解腐蚀现象,除了减缓腐蚀反应速度之外,我们还能够尝试可能改变反应机理以减少危害的方法。腐蚀反应受以下条件的影响(无需按重要性排列):

(1) 热传递;

(2) 质量传递;

(3) 扩散限制的过程;

(4) 接触区域;

(5) 机理;

(6) 表面积与体积的比率;

(7) 温度;和

(8) 时间。

接下来的讨论将通过各种例子说明以上的一些条件以及它们可能如何运用以使腐蚀影响最小化。

8.2 晶体材料——氧化物

提供更好的抗腐蚀性的最显而易见的方法是改变材料,但是,这只能在一定程度上做到。最终将只有一种材料胜任此项工作。一旦这种材料被发现,抗腐蚀性能够仅通过改进特性或在某些情况下改变环境而获得。一个工业炉的不同部件通常在不同的腐蚀环境里发生变化,这使得将不同的特性最佳的材料用于炉内的特定位置成为必要。工业炉的设计者们因此长期使用一种被称作"分区"的技术,在炉的不同部件使用不同的材料以使整体使用寿命最大化。

8.2.1 性能最优化

因为暴露的表面区域是腐蚀的首要部位,所以一个明显的要改进的特性就是多孔性。人们在寻求制造少孔隙或高密度的多晶体材料的方法上已做了很多工作。最明显的是在制造过程中烧制材料到一个较高的温度。其他的增密方法也已经被使用。这些涉及到不同的烧结或增密技术:液相烧结,热压及其他。如果采用添加剂产生液相烧结,必然会没有太多的二级相位形成,即使多孔性可以被减少,这也可能降低抗腐蚀性。

主要化学成分的改变有助于提高抗腐蚀性,但这实际是一种寻找新的或不同的材料的形式,特别是如果化学成分发生了主要变化的情况。

玻璃体耐火材料的发展历史是提高多晶体材料抗腐蚀性的

一个好例子。最初被采用的是多孔黏土耐火材料。首先通过添加氧化铝产生化学反应,生成一种在玻璃体中溶解较少的物质。第一个主要改进方法是使用熔铸氧化铝硅耐火材料,这提供了一种本质上零孔隙的材料。下一步是与氧化锆化合。氧化锆在大部分玻璃体中较氧化铝或硅酸盐溶解更少。由于硅酸盐具有破坏性的多态转化,这些耐火材料中不得不合并玻璃相。这种玻璃相给耐火材料添加了一种抗腐蚀性差的二级相。这样氧化锆的更高抗腐蚀性部分被玻璃相的低抗腐蚀性削弱。无论如何,最终产品仍然较没有任何氧化锆的老产品具有更大的抗腐蚀性。现在已获得几种级别的 ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2 熔铸耐火材料。那些带有最高量氧化锆和最低量玻璃相的材料具有最大的抗腐蚀性。

另一个来自玻璃工业的例子是炉交流换热器耐火材料的开发。首先采用优化耐火土制的材料,即采用更高纯度的原材料,然后提高燃烧温度,通过将耐火黏土产品转化成氧化镁基的产品产生化学变化。由于使用了更高纯度的原材料,然后又提高燃烧温度,再次获得性能改进。在性能改进的过程中产生了某些微小的化学变化。涉及到原材料的预反应的处理也有些变化。McCauley[1]描述了直至 20 世纪 70 年代中期平面玻璃工业交流换热器耐火材料的演化。交流换热器最近的发展是熔铸氧化铝-氧化锆-硅酸盐十字形产品。它们以交叉的形状堆叠成连锁的圆柱体。这不仅代表一种化学变化,还代表了产品形态的变化,二者导致更好的全面性能。

通过化学变化提高性能的观点是改进黏结相的抗腐蚀性。黏结相较大多数材料而言,通常具有更低的熔点和更低的抗腐蚀性。高氧化铝耐火材料的发展是基于黏结相改善性能的一个好例子。最好的常规高氧化铝耐火材料是与高铝红柱石或氧化铝自身黏结。为改变这种黏结剂成为一种与氧化铝相近的高抗腐蚀性的材料,相均衡理论起了重要的作用。氧化铝与氧化铬

以及熔点介于两者之间的中间化合物形成了一个完整系列的晶态溶液。这样,一种通过添加氧化铬至氧化铝而形成的黏结相就是氧化铬熔于氧化铝的溶液,它比大多数氧化铝具有更高的熔点,因此具有更高的抗腐蚀性。除了更抗蚀的黏结相以外,这些材料显示了高得多的热断裂模数(超过两倍的高铝红柱石或黏结氧化铝)。然而,没有某些其他性能的扩展(或降低),就得不到材料的高耐蚀性。在这种情况下,晶态熔解结合的氧化铝具有较与高铝红柱石结合的氧化铝稍低的热抗震性。由于这些材料对氧化铁和酸渣具有良好的抗蚀性,它们被用于钢铁工业。

经受炼钢中基本的氧工艺环境的焦油结合和富焦油基的耐火材料的发展也是提高材料抗腐蚀性的方法的另一个例子。在压成形前,通过添加焦油到耐火材料颗粒中,焦油结合的产品被生产出来。用这种方法,每一个耐火材料颗粒都被涂上了焦油。当此材料在使用中被加热时,挥发物被烧掉了,留下碳去填充孔洞。通过用热焦油充满成品砖制造出富焦油产品。这种产品一经使用,将同样地在孔洞中以碳的形式存在。富焦油产品并不像黏结型产品那样具有均匀的碳分布。更新的产品在原材料混合物中结合石墨。通过物理地填充孔洞,或提供一个非湿润的表面,或者使铁保持还原状态,使其不与耐火材料中的氧化物发生反应,残留在耐火材料中的碳增强了熔融铁和矿渣的抗腐蚀性。弥散在耐火材料内部的氧致使碳氧化,轻微地增加了孔洞的压力,这样使矿渣和金属的穿透性最小化。热表面上的一个薄层(1~2mm)里的碳因氧化而损失,不同的矿渣成分在这一层里穿透、反应。但是,这种腐蚀比不含碳的产品要慢得多。

在含碳氧化镁耐火材料上所做的另一项改进是加入镁金属(见布莱兹尼(Brezny)和森勒(Semler)的报告[2])。氧化镁向着热表面挥发和扩散,氧化和沉淀促进了在热表面之后的密集的富氧化镁区域的形成,这样,除了扩散在耐火材料内部的氧化物

之外,矿渣和金属的穿透性也被最小化了(见第5章,5.3.2节中关于这种富氧化镁密集区的形成的讨论)。

在汽车业开发汽油涡轮引擎的过程中,已经对用于转轮热交换器的低膨胀锂铝硅酸盐(LAS)和氧化镁铝硅酸盐(MAS)做了大量的研究。LAS材料是基于两种不同的化合物——锂霞石($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$)和锂辉石($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)的高温多晶体的固态溶解。这两种材料都具有约1200℃的上限使用温度。二者都具有很低的热膨胀(锂霞石稍逊),使它们具有优秀的抗热震性。然而,这些材料在用于较脏的环境中时遇到了腐蚀问题。为克服这些腐蚀问题,通过在使用前通过酸从LAS中滤掉锂,一种铝硅酸盐(AS)材料被开发出来。这种材料具有可接受的热膨胀性,尽管不如LAS低,但扭曲和断裂不多。

由于陶瓷腐蚀经常牵涉到各种阳离子和阴离子穿过界面反应层的扩散,应该研究化学反应,或提供一个使扩散更加困难的层面,或提供物质以形成一个免于持续腐蚀的反应层。这无疑要对不同的阳离子和阴离子穿过不同的材料的扩散进行大量的研究。只有在研究之后,才有可能做出一种最小腐蚀的化合物。

8.2.2　改进的外部方法

在第2章的基本原理上,温度的重要性被强调了几次。各种技术已经被用于降低材料的界面间或热表面的温度(降低热表面温度意味着减少腐蚀)。陶瓷材料的许多应用置该材料于热梯度之下。通过改变材料或提供一种增加穿过材料的热流的方法,热表面温度被显著地降低,或者更精确地说,热梯度的斜率增大,如图2-2所示。做法之一是冷表面的强制冷却。这提供了快速的热传导以降低热表面温度。许多工业炉通过气冷系统或水冷管等方法强制冷却冷表面。在一些情况下,水被准确地喷射到耐火材料的冷表面上,用水汽化作用的吸热以吸取耐火

材料的热量。如果通过材料的热梯度变得太陡，冷却也许会失败（这取决于材料的热膨胀特性）。

另一种用于降低热表面温度的方法是在个别的砖的内部或在它们之间放置金属板，这样大量的热通过金属板被传导出去。类似的技术被用于制造一种含有定向石墨微粒的产品。

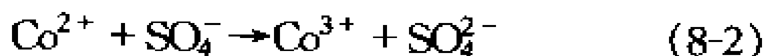
增强冷却的另一种方法是在开始时采用一种较薄的材料。这将在表面上自动形成一个较薄的反应层。总的来说，玻璃体炉池壁内衬应不大于0.254～0.305m(10～12in)的厚度。任何大于约0.305m(12in)的厚度通常并不增加整体寿命，而且增大了耐火材料每炉的经济成本。在流线部分的厚度通常是0.229m(9in)，以利用有效的气冷。实际上，大多数内衬可能小于0.254m(10in)，但是，热力学环境将决定最终应用的厚度。

如果耐火材料内衬是绝热的，多数耐火材料将处在较高的温度状态，腐蚀将更快速地进行。在这些情况下，必须在使用寿命和节省能源之间获得一个平衡。由于绝热内衬可能增大腐蚀，在安装绝热体之前必须仔细评估内衬材料的性能。在许多情况下，如果内衬材料是绝热的，工程师可能要升级内衬材料。

在酸性条件下，电导材料的光电化学腐蚀中氧化还原偶的增加使环境腐蚀减到最小。可以通过增加钴作为氧化还原偶以提取SO_4^-，SO_4^-是通过阳离子与硫酸根离子的反应面形成的[3]。阳离子是在一个照明氧化钛半导体的化合价带中光生的。下列反应致使腐蚀减小：



$$SO_4^{2-} + p^+ \rightarrow SO_4^- \quad (8\text{-}1)$$



$$Co^{2+} + SO_4^- \rightarrow Co^{3+} + SO_4^{2-} \quad (8\text{-}2)$$

8.3 晶体材料——非氧化物

8.3.1 性能改进

前面讨论的多数方法也可以用在这些晶体材料上。应该被

更深入讨论的一项性能改进是对于多孔性的改进。例如，Si_3N_4是主要的共价物，在加热时不像传统的离子态陶瓷那样密集。在应用中，如涡轮刀片，期望有一种理论上的致密材料。只有通过特殊的釉化的工艺，才能获得理论上的致密材料。在过去，Si_3N_4密度的增加只有通过与大量的（高达10%）的添加剂在很高的温度和压力下进行热压。与此相反，SiC能在全密集状态下与小比例的添加剂进行热压。近来开发的较新的技术是使用气压烧结和数量低得多的添加剂，以生产全密度的材料。在这些工艺中，添加剂导致了在高温下一种固相的形成，因此，釉化可通过液相烧结来进行。这种液态或形成晶体，或在冷却中形成玻璃相。在尝试获得高熔点的晶相或高黏度的玻璃相以改进高温性能方面，科研人员已做了很多工作，用较少数量的添加剂（通常小于2%）的釉化工艺可使高温性能增加。

提高多孔材料的抗腐蚀性可通过采用具有相同成分的材料或采用在SiC或Si_3N_4的条件下进行碳化或氮化处理的材料进行填充来获得。其他材料像硝酸盐或氯氧化物也可以用做填孔材料。还原反应产生填孔氧化物。用有机硅组成物填孔将不如SiC作为填孔物效果好。

有时，可以通过改变工艺方法提高抗腐蚀性。化学气相沉积（CVD）是生产高纯度致密材料的最有吸引力的方法之一，因为，如果一种松散的材料能直接从初始的蒸发态或气态中获得，那么烧结工艺是不需要的。CVD产品的微观结构较强地依赖于沉积温度和整体的气体压力。CVD可以产生一种没有粒子的边界相却具有高取向性的材料。CVD材料具有残余内应力，这是一个众所周知的事实。目前，这些应力对高温强度和腐蚀的影响尚需探讨。

在某些条件下的预氧化能形成一种保护性的氧化层，减少或可能根除持续腐蚀[4]。此外，杂质的出现，通常以烧结辅助物的形式，可能向表面移动并成为保护性氧化层的一部分。这一

层可以被去除，以产生一种更纯的提高了力学性能的材料。

目前氮基材料的发展已进步到在 $Si_aM_bO_cN_d$ 系统内研究材料，这里，M 在大多数情况下被定义为三价阳离子。在系统里的许多工作中，M 等于 Al、Y 和/或 Be。这些材料形成了具有高抗氧化性的二级粒子边界相，这样就提供了一种比传统的 Si_3N_4 更好的材料。

因为工具局部熔接到被切割的钢片上，所以用 WC 为原料的烧结碳化物切割工具磨损很快。为克服这种熔接，TiC 添加剂被用于 WC，以形成一个 TiO_2 表层防止工具的快速磨损。同时形成的还有 WO_3，但它是挥发性的，不能产生保护层。除此以外，还添加少量的 TaC 和 NbC，通过提高形成的碳化物溶液的熔融温度从而提高整体抗氧化性。

8.3.2 改进的外部方法

减少腐蚀的一个没有广泛采用的方法是在陶瓷表面涂上一层更具保护性的材料。可能最好的方法是在陶瓷上涂一层 CVD 成具有与基层相同成分的等离子溅射材料[6]。总的来说，CVD 提供了比等离子溅射涂敷更好的涂敷方法，而用等离子溅射难以形成厚度均匀的无孔涂层。CVD 提供了一个附着性好、纯净的无孔涂层，它具有与基层相匹配的良好的热膨胀性。若要生产覆盖着具有相同成分的晶态材料的非晶材料层，可以改变涂敷条件。这有时提供了一个更复杂的扩散途径以减少氧化物。

尽管等离子溅射或火焰喷涂可用于沉积多数材料，溅射参数的控制却将涂敷局限于主要的氧化。研究的其他方法还有阴极溅射[5,7]，辉光阴极溅射，电子束蒸发，以及燃烧喷镀。这些方法并不必须局限于非氧化物涂敷，也可以进行氧化物涂敷。

维特美(Wittmer)和特缪瑞(Temuri)[8]在他们关于碳-碳氧化物的研究中已经描述了一种保护方法，就是先涂敷一层附着性好的氧化物屏蔽层，然后涂敷一种玻璃体结构的材料去密封

那些可能由于热膨胀不匹配而产生的缝隙。

8.4 玻璃体材料

8.4.1 性能最优化

更具抗腐蚀性的玻璃体的开发主要是通过成分优化来进行。从前,在碱性的苏打-石灰-硅酸盐合成物中添加少量的氧化铝以提高耐久力。一般来说,降低碱含量会提高耐久力。但是,这存在实践上的限制,这些限制基于熔融温度、黏度、软化点以及工作范围。硼硅酸盐玻璃体总的来说比苏打-石灰硅酸盐玻璃体抗腐蚀性更好,但硅酸盐玻璃体对碱性溶液的抗腐蚀力不如对酸性溶液的抗腐蚀力强。第 6 章表 6-1 列举了许多不同成分的玻璃体的抗腐蚀能力。

改变组成以提高耐久性的技术,即在玻璃体结构中加入氮,还未引起很多注意。Frischat 和 Sebastian[9]已证实,含有 1.1% 氮的苏打-石灰-硅玻璃体与在 60℃ 温度下用水过滤不含氮的化合物相比,性能有很大提高,这种提高取决于含氮玻璃体的致密结构。

玻璃体很小的化学变化能导致溶解机制的显著变化。Lehman 和 Greenhut 的研究表明[10],将 1% P_2O_5(摩尔分数)添加到一种铅硅酸盐中,当暴露在 1% 的 22℃ 的乙酸中,在玻璃体表面上引起了铅磷硅酸盐晶体的形成。他们认为溶解中的减少归因于铅表面的平均相互扩散系数以 11.3 的系数减少。这是一个改变材料的化学变化以形成一种交互表面反应产品,从而减小被滤出样本的扩散率的例子。

8.4.2 改进的外部方法

涂层技术的发展为提高抗腐蚀性、抗磨蚀性和强度提供了一个途径。涂层在玻璃体热的时候和在它冷却之后联合应用的

技术已被开发出来，以在玻璃体上形成永久的涂层带。这种涂层不能通过加热或水洗而去除。

最常用的金属热端涂层是锡和钛。当通过玻璃退火韧化炉时，金属片被氧化，形成了高保护性的陶瓷涂层。处理锡较容易，因为在彩虹色问题发生之前，可应用一个较厚的涂层。这些热端金属涂层给玻璃体一种高的玻璃体间的滑行摩擦，这样，在这些金属涂层上面必须采用一个冷端涂层。这些冷端涂层通常是聚乙烯或脂肪酸基。

另一种涂层类型是与玻璃体表面反应，形成比整体化合物具有更高抗腐蚀性的表面层。化学惰性容器可盛装不同的饮料和药物。为增加抗腐蚀性，这些容器的内部被涂装，以防止可渗出成分的渗出。用萤石气体进行内部处理，可提供一个新的比原来更具抗腐蚀性的表面，而且比以前的硫磺处理更加经济。

尽管应用 SO_2 处理玻璃表面不是一项真正的涂层技术，平板玻璃的生产者许多年来仍一直在玻璃退火前用 SO_2 气体处理玻璃表面，以增加他们产品的耐候性。这种表面处理允许表面层中的钠与 SO_2 反应形成硫酸钠。由于这种反应，硫酸盐在表面上形成沉积物，这些沉积物在检验和包装前被冲洗掉。由于表面碱含量的降低，减少了风化腐蚀 。

Harvy 和 Litke[11]论述了如果滤取溶液首先用具有相同玻璃体成分的溶液进行渗透，铝硅酸盐玻璃体矿石的溶解并不会发生。这项技术是关于溶解如何能被最小化的例子，这种最小化是通过降低材料和滤出物间的聚集梯度从而减小腐蚀的驱动力实现的，这样就减少或消除了通过交互界面边界的阳离子和阴离子的扩散。通过使用一种不同的方法去减少主成分为苏打-硼硅酸盐的玻璃体的溶解，Buckwalter 和 Pederson[12]论述了金属离子在玻璃体表面上的吸附性和/或滤出物溶液因金属容器的腐蚀面导致的缓冲性，显著地降低了水腐蚀的速度。

参考文献

1 R.A. McCauley, "Evolution of Flat Glass Furnace Regenerators", Glass Ind., 59 (10) 26-8, 34 (1978).

2 R. Brezny and C.E. Semler, "Oxidation and Diffusion in Selected Pitch-Bonded Magnesia Refractories", J. Am. Cer. Soc., 67 (7) 480-3 (1984).

3 L.A. Harris, D.R. Cross, and M.E. Gerstner, "Corrosion Suppression on Rutile Anodes by High Energy Redox Reactions", J. Electrochem. Soc., 124 (6) 839-44 (1977).

4 F.F. Lange, B.I. Davis, and M.G. Metcalf, "Strengthening of Polyphase Si_3N_4 Materials through Oxidation", J. Mater. Sci., 18 (5) 1497-505 (1983).

5 G.B. Davies, T.M. Holmes, and O.J. Gregory, "Hot Corrosion Behavior of Coated Covalent Ceramics", Adv. Cer. Mat., 3 (6) 542-7 (1988).

6 Yu.G. Gogotsi and V.A. Lavrenko, "Corrosion Protection and Development of Corrosion-Resistant Ceramics", Chp. 7 in Corrosion of High-Performance Ceramics, Springer-Verlag, Berlin, 1992, pp. 151-62.

7 O.J. Gregory and M.H. Richman, "Thermal Oxidation of Sputter-Coated Reaction-Bonded Silicon Nitride", J. Am. Cer. Soc., 67 (5) 335-40 (1984).

8 D.E. Wittmer and M.Z. Temuri, "Thermochemical Studies in Selected Metal-Carbon-Oxygen Systems", J. Am. Cer. Soc., 74 (5) 973-82 (1991).

9 G.H. Frischat and K. Sebastian, "Leach Resistance of Nitrogen-Containing Na_2O-CaO-SiO_2 Glasses", J. Am. Cer. Soc., 68 (11) C305-7 (1985).

10 R.L. Lehman and V.A. Greenhut, "Surface Crystal Formation During Acid Corrosion of Phosphate-Doped Lead Silicate Glass", J. Am. Cer. Soc., 65 (9) 410-4 (1982).

11 K.B. Harvey and C.D. Litke, "Model for Leaching Behavior of Aluminosilicate Glasses Developed as Matrices for Immobilizing High-Level Wastes", J. Am. Cer. Soc., 67 (8) 553-6 (1984).

12 C.Q. Buckwalter and L.R. Pederson, "Inhibition of Nuclear Waste Glass Leaching by Chemisorption", J. Am. Cer. Soc., 65 (9) 431-6 (1982).

术语表

变型　Alteration：　材料通过与环境相互作用而发生改变或变型，通常是形成新的相。这种反应不一定是有害的。

腐蚀　Corrosion：　陶瓷与环境间的化学相互作用，通常导致有害的效应。在有些情况下，这种化学反应能起有益的作用。

脱碱作用　Dealkalization：　陶瓷通过选择性溶解碱金属进入腐蚀介质的腐蚀过程，通常用于描述从玻璃中转移碱金属。

腐蚀分解　Dissolution Corrosion：　陶瓷通过溶解各种组分进入腐蚀介质（通常是液体）而发生的腐蚀。

协同（直接、均匀）溶解　Dissolution：Congruent，Direct，or Homogeneous：　当陶瓷全部组分同时溶解进入环境时，称为协同（直接、均匀）溶解。

非协同（直接、均匀）溶解　Dissolution：Incogruent，Indirect，or Heterogeneous：　由于陶瓷的溶解，在陶瓷与腐蚀介质之间形成与陶瓷原始成分不同的界面，这种方式的溶解称为非协同（直接、均匀）溶解。这些术语通常隐含溶解是选择性的。

选择性溶解　Dissolution：Selective：　陶瓷通过选择性的溶解一种或多种组分（但不是全部）进入腐蚀介质的腐蚀。

耐久性能　Durability：　陶瓷抵御环境作用的能力。

降解　Degradation：　通过腐蚀反应，陶瓷质量的减少或降低。

电化学腐蚀　Electrochemical Corrosion：　反应过程中涉及

电荷转移而发生的腐蚀。当陶瓷与水溶液介质接触时通常发生这种类型的腐蚀,但也可能发生在其他介质中。

电偶腐蚀 Galvanic Corrosion: 在同一电解液中,两种化学成分不同的陶瓷相互作用而发生的腐蚀。反应发生时电流在内部形成回路(不是通过电解液)。电偶腐蚀是一种典型的电化学腐蚀。

热腐蚀 Hot Corrosion: 通常用于描述陶瓷高温氧化时与表面沉积的熔盐作用而引起的腐蚀。

晶间腐蚀 Intergranular or Grain Boundary Corrosion: 沿着晶界或晶粒间所发生的腐蚀。

沥滤,浸提 Leaching: 通过溶解除去陶瓷材料中的某些组分。

选择性沥滤 Leaching: Selective: 此处使用"选择性"是"过量"的含义。

疫情 Pesting: 氧化过程中在暴露的金属硅化物(如 $MoSi_2$)表面形成的粉状沉积物。

光电化学腐蚀 Photoelectrochemical Corrosion: 当电荷迁移涉及光子照射形成阳极而发生的电化学腐蚀,也称为光解离。

应力腐蚀 Stress Corrosion: 由残余或外加应力和腐蚀联合作用导致的腐蚀损伤。

风化、侵蚀 Weathering: 当用于陶瓷腐蚀时,该术语描述气体对玻璃作用的效应,本质上是水蒸气、CO_2 和 SO_2 的侵蚀。

后记

陶瓷腐蚀引用的文献和数据表明：腐蚀机理可能是几种机理之一或者这些机理的联合作用。尽管在相同环境条件下通常玻璃腐蚀速度更快些，但晶体陶瓷和玻璃体陶瓷的腐蚀还是存在许多相似之处。

晶体陶瓷或者玻璃体陶瓷可以发生均匀腐蚀，陶瓷全部组分均匀溶解进入腐蚀介质，反应速率通常是线性的，与反应时间成比例。降低这种类型腐蚀的方法之一是采用与陶瓷中溶出物的成分相同的物质使腐蚀介质饱和；另一种方法是在陶瓷中加入添加剂，该物质向表面扩散，在与腐蚀介质反应时形成保护性界面层。

另一种类型是陶瓷或玻璃的不均匀腐蚀，显然是更为常见；腐蚀介质和陶瓷相互扩散，并在界面反应形成玻璃体、晶体或气态的界面反应产物。在有些条件下，界面反应产物可能是多层的。反应层的厚度从几微米到几百毫米不等。反应速率呈抛物线型，与时间的平方成正比。减少该类型腐蚀的方法是预先对陶瓷进行处理，在陶瓷表面形成原始反应层，如果该层有保护作用将减缓进一步反应。另一种方法是在陶瓷中添加物质，使得陶瓷表面层的扩散难以进行。

上述讨论的第一种腐蚀类型，腐蚀介质是气体或液体，气体腐蚀所生成的两种不同的气体不能称为协同溶解，例如 SiC 的主动氧化生成 SiO 和 CO_2。上述讨论的第二种腐蚀类型，腐蚀介

质依然是气体或液体，与陶瓷中所有组分或部分组分形成界面层。在大多数情况下，陶瓷部分形成反应层（如选择性溶解）。在液体引起的腐蚀中，如果腐蚀介质是玻璃/熔渣对水，机理是不同的。在水溶液中，第一步通常是离子交换，但在气体/熔渣的侵蚀过程中，第一步是相互扩散，这与离子交换不同，尽管气体/熔渣的侵蚀也有离子交换。

多组分陶瓷的腐蚀通常是混合机理，每一步表现出不同的独特反应速率。此时，上述所有反应速率体现出混合速率规律，既不是线性，也不是抛物线型。

长时间的试验表明，经过一定时间后，腐蚀机理可能发生改变。特别是未氧化的陶瓷在气体腐蚀过程中形成氧化层。反应机理的改变常导致下列一种或几种变化：无定形层结晶化、持续扩散结晶相的转变、结晶和变型导致破裂、剥落。这一系列变化表明，根据短期实验室试验数据预测服役寿命时应该非常小心。

在所有情况下，升高温度都增加腐蚀速率。腐蚀机理随温度升高可能发生改变，通常导致无定形反应层结晶化、多种形态的转化、结晶层熔化、反应层各种组分的挥发、破裂等。

需要强调的是降低腐蚀的方法之一为各种涂层方法。在腐蚀的初始阶段，可以利用复合的优点，例如 SiC 纤维的氧化。在嵌入之前给纤维涂上涂层，可以减缓甚至消除氧化。研究目标是寻找一种材料使氧在其中扩散能力最低，然后采用该种材料作为纤维的涂层。作为纤维等材料的涂层方法，水介质分散液中静电吸引的方法引人注目。

虽然上述的讨论对于陶瓷腐蚀过程过于简单，但它是深入全面研究的基础。我们需要关于腐蚀问题的所有的数据和讨论，以便在实践中遇到的不同的腐蚀介质时进一步深人研究各种物质的扩散和溶解。

由于腐蚀是一个界面过程，因此需要详细了解被腐蚀材料表面的结构。研究单晶是确定腐蚀基本原理的最好方法。虽然

晶体表面特性决定短距离腐蚀行为，但是对长距离的腐蚀影响要小。也可借用单晶评价各种掺杂物对沥滤动力学的影响。此外，各种类型的缺陷（如空穴、位错等）可能与单晶形成的晶格不成比例。

大量公开的关于晶体和玻璃体陶瓷的腐蚀数据表明：越紧实的结构越耐用。在玻璃研究工作中，玻璃结构的对腐蚀所起作用涉及的相关参数有成分、非桥接氧的个数、铰链网状结构的数量、网状密封的程度、密度、化学键的强度、共价键的数量。涉及参数还有玻璃结构的键接强度和紧实，这与材料有低的热膨胀性能和高的软化点有关。因此确定结构紧密程度的技术足够确定各种材料的耐久性能，至少在各种组合粒度和特定环境中是适用的。除了确定热膨胀和软化点外，确定硬度也可得到关于耐久性能有用的信息。然而测量硬度时应非常仔细，硬度随载荷、裂纹、摩擦力的变化而变化，从而影响测量结果。大量报道的文献中很少研究膨胀、硬度或者软化点等性能与陶瓷腐蚀的关系。

只有通过对涉及到的所有参数的全面理解，工程师才能作出明智的材料选择，使特定的应用具有最佳的耐蚀性。只有通过明智的选择材料，防腐蚀费用才能最低。因此应用陶瓷材料时，除了考虑耐腐蚀外，还需要使性能最优化，通常在耐腐蚀、性能、费用之间采取折衷的方法。

索引

B

C

D

E

G

H

J

S

Y